Chem. 118d - 6 Gmelin

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

HANDBUCH

DER

CHEMIE

VON

LEOPOLD GMELIN,

Dr. der Med. u. Phil.; Grossh. Bad. Geh. Rath; ord. Prof. der Medicin u. Chemie an der Universität zu Heidelberg; Ritter des Grossh. Bad. Zähringer Löwenordens; ordentl. Mitgl. der kön. Akad. d. Wiss. zu München, d. Gesellsch. f. Naturwissensch. u. Medicin zu Heidelberg; auswärt. Mitglied d. chem. Gesellschaft zu London; d. Gesellsch. f. Naturw. zu Marburg, der naturf. Ges. in Halle u. d. Ges. f. Mineral. in Dresden; corresp. Mitgl. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien, d. kön. Akad. d. Wissensch. in Berlin, der kön. Akad. d. Med. in Paris, d. kön. Ges. d. Wiss. in Göttingen, der Leop. Carol. Akad. d. Naturf., d. Gioenischen Akad. d. Naturw. in Catania, d. Soc. méd. d'émulation u. d. Soc. de Chimie médicale in Paris, d. Ges. f. Med. u. Naturw. in Jassy, d. Niederrhein. Ges. f. Natur- u. Heil-Kunde in Bonn, d. Ges. f. Naturw. in Freiburg, d. Senkenberg'schen naturf. Ges. in Frankfurt u. d. Wetterau'schen Ges. f. Naturk. in Hanau; Ehrenmitgl. d. kön. Akad. der Medic. zu Brüssel, d. k. k. Ges. der Aerzte in Wien, d. Vereins Grossh. Bad. Medicinalbeamter f. Staatsarzneikunde, der Frankfurter Ges. f. nützliche Künste, der Soc. d. Sc. physico-chimiques zu Paris, d. naturf. Ges. d. Osterlandes, d. naturw. Vereins in Hamburg, d. physikal. Vereins in Frankfurt, der rhein. naturf. Gesellsch. in Mainz, d. Apothekervereins im Grossh. Baden u. im nördl. Deutschland, d. pfälz. Ges. f. Pharmacie u. Technik u. d. pharm. Ges. in Petersburg.

SECHSTER BAND.

ORGANISCHE VERBINDUNGEN MIT 14, 16 UND 18 ATOMEN KOHLENSTOFF,

Bearbeitet und herausgegeben

von

Dr. KARL LIST, und Dr. KARL KRAUT.

VIERTE UMGEARBEITETE UND VERMEHRTE AUFLAGE.

HEIDELBERG.

UNIVERSITÄTS-BUCHHANDLUNG VON KARL WINTER.

1859.

266 – D.

Fortsetzung

des

HANDBUCHS

DER ORGANISCHEN CHEMIE

VON

LEOPOLD GMELIN,

Geheimen Rath und Professor in Heidelberg.

Dritter Band.

Organische Verbindungen mit 14, 16 und 18 Atomen Kohlenstoff.

Vierte umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Nach Gmelin's hinterlassenen Manuscripten bearbeitet

von

Dr. KARL LIST,
Lehrer der Chemie und Physik an der königl. Provinzial-Gewerbschule in Hagen.

und

Dr. KARL KRAUT,
Lehrer der Chemie an der polytechnischen Schule in Hannover.

HEIDELBERG.

Universitäts-Buchhandlung von Karl Winter.

1859.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Druck von G. REICHARD in Heidelberg.

Vorwort.

Der vorliegende sechste Band von Gmelin's Handbuch der Chemie ist mit Zugrundelegung der hinterlassenen Manuscripte Gmelin's zur ersten Hälfte (S. 1—481) von Dr. Karl List bearbeitet und vor dem Abdruck von Herrn Professor J. v. Liebig gelesen worden. Als es Dr. K. List durch seine veränderte Stellung unmöglich wurde, seine Thätigkeit wie bisher dem Werke zu widmen, übernahm Dr. Karl Kraut, unterstützt von dem Rathe Dr. List's, die Fortsetzung der Arbeit und wird derselbe für rasche Beendigung des Werkes Sorge tragen, zu welchem Zwecke ihm bereits mehrere Chemiker ihre Hülfe zugesagt haben.

Hagen und Hannover, im November 1858.

Dr. **Karl List.**

Dr. **Karl Kraut.**

Vorwort.

Der vorliegende **sechste** Band von Gmelin's Handbuch der Chemie ist mit Zugrundelegung der hinterlassenen Manuscripte Gmelin's zur ersten Hälfte (S. 1–481) von Dr. Karl List bearbeitet und vor dem Abdruck von Herrn Professor J. v. Liebig gelesen worden. Als es Dr. K. List durch seine veränderte Stellung unmöglich wurde, seine Thätigkeit wie bisher dem Werke zu widmen, übernahm Dr. Karl Kraut, unterstützt von dem Rathe Dr. List's, die Fortsetzung der Arbeit und wird derselbe für rasche Beendigung des Werkes Sorge tragen, zu welchem Zwecke ihm bereits mehrere Chemiker ihre Hülfe zugesagt haben.

Hagen und Hannover, im November 1858.

Dr. Karl List.

Dr. Karl Kraut.

Inhalt des sechsten Bandes

(des dritten Bandes der organischen Chemie).

Seite.

Verbindungen 14 At. C haltend 1

Stammkern $C^{14}H^4$.

Nitrokern $C^{14}X^2H^2$.

Chrysaminsäure $C^{14}X^2H^2,O^4$. S. 1. — Chrysaminamid $C^{14}AdX^2HO^2$, HO. S. 6. — (*Anhang*. Aloeresinsäure $C^{14}NH^3O^{12}$. S. 8. — Chrysatrinsäure S. 9. — Chryidin. S. 10. — Hydrochrysaminamid. S. 10.)

Stammkern $C^{14}H^6$. Benzen 12

Benzalkohol $C^{14}H^6,H^2O^2$. S. 12. — Bittermandelöl $C^{14}H^6O^2$. S. 13. — Benzoesäure $C^{14}H^6O^4$. S. 23. — (*Anhang*. Amorphe Benzoesäure. S. 36. — Kohlenbenzoesäure $C^{15}H^8O^4$. S. 36. — Unterbenzoylige Säure. S. 37.) — Sulfobenzol $C^{14}H^6,S^2$. S. 38. — Iodwasserstoffbenzen $C^{14}H^6,HJ$. S. 38. — Chlorwasserstoffbenzen S. 39. — Chlorobenzol $C^{14}H^6,Cl^2$. S. 39. — Essigbenzester $C^{14}H^7O,C^4H^3O^3$. S. 40. — Benzoebenzester $C^{14}H^7O,C^{14}H^5O^3$. S. 40. — Benzoeschwefelsäure $C^{14}H^6O^4,2SO^3$. S. 40. — Benzoeformester $C^2H^3O,C^{14}H^5O^6$. S. 42. — Mandelsäure $C^{14}H^6O^2,C^2H^2O^4$. S. 43. — Benzoevinester $C^4H^5O,C^{14}H^5O^3$. S. 46. — Benzoglycolsäure $C^{14}H^5O^3,C^4H^3O^5$. S. 48. — (*Nachtrag*. Glycolsäure $C^4H^4O^6$. S. 52. — Glycolamid $C^4AdH^3O^2$. S. 54. — Glycolid. S. 54.) — Hippursäure $C^{18}AdH^7O^6$. S. 55. — Hippursäurevinester $C^4H^5O,C^{18}NH^8O^5$. S. 65. — (*Anhang*. Hipparaffin $C^{16}NH^7O^2$. S. 66.) — Benzoemylester $C^{10}H^{11}O,C^{14}H^5O^3$. S. 67. — Benzon $C^{26}H^{10}O^2$. S. 67. — Benzoesaure Carbolsäure $C^{12}H^5O,C^{14}H^5O^3$. S. 68. — Benzoesaure Bromcarbolsäure $C^{12}BrH^4O,C^{14}H^5O^3$. S. 70. — Benzoesaure Chlorcarbolsäure $C^{12}ClH^4O,C^{14}H^5O^3$. S. 71. — Benzoesaure Binitrocarbolsäure $C^{12}X^2H^3O,C^{14}H^5O^3$. S. 72. — Benzoesaure Trinitrocarbolsäure $C^{12}X^3H^2O,C^{14}H^5O^3$. S. 72. — Benzomilchsäure $C^{12}H^{10}O^{10},2C^{14}H^5O^3$. S. 73.

Sauerstoffkern $C^{14}H^5O$ 73

Benzoesäure-Anhydrid $C^{14}H^5O,O^2$. S. 73. — Benzoeessigsäure-Anhydrid $C^4H^3O^3,C^{14}H^3O^3$. S. 75. — Benzoebaldriansäure-Anhydrid $C^{10}H^9O^3,C^{14}H^5O^3$. S. 75. — (*Nachtrag*. Essigsäure-Anhydrid C^4H^3O,O^2. S. 75. — Schwefelaldehyd C^4H^3S,O^2. S. 77. — Chloracetyl C^4ClH^3,O^2. S. 77. — Acetanilid $C^4(C^{12}NH^6)H^3,O^2$. S. 78. — Nachtrag zu Chlorbutyral. S. 79. — Buttersäure-Anhydrid C^8H^7O,O^2. S. 79. — Butyranilid $C^8(C^{12}NH^6)H^7,O^2$. S. 80. — Angeliksäure-Anhydrid $C^{18}H^7O,O^2$. S. 80. — Baldriansäure-Anhydrid $C^{10}H^9O,O^2$. S. 80. — Valeranilid $C^{10}(C^{12}NH^6)H^9,O^2$. S. 81. — Capronsäure-Anhydrid $C^{12}H^{11}O,O^2$. S. 81. — (*Anhang zu Benzoesäure-Anhydrid*. Oreoselon $C^{14}H^5O^3$. S. 81. — Körper, aus dem salzsauren Athamantin erhalten $C^{14}H^6O^4$. S. 82. — Peucedanin $C^{14}H^5O^3,C^{10}H^7O^3$. S. 83. — Athamantin $C^{24}H^{15}O^7$. S. 85.)

Schwefelkern $C^{14}SH^5$ 87

Schwefelbenzoyl $C^{14}SH^5,O^2$. S. 87.

Seite.

Iodkern $C^{14}JH^5$ 87

Iodbenzoyl $C^{14}JH^5,O^2$. S. 87.

Bromkern $C^{14}BrH^5$ 87

Brombenzoyl $C^{14}BrH^5,O^2$. S. 87. — Brombenzoesäure $C^{14}BrH^5,O^4$. S. 88.

Chlorkern $C^{14}ClH^5$ 89

Chlorbenzoyl $C^{14}ClH^5,O^2$. S. 89. — Chlorbenzoesäure $C^{14}ClH^5,O^4$. S. 91. — (*Anhang*. Nitrochloromichmyl. S. 93. — Chloromichmyl. S. 93.)

Cyankern $C^{14}CyH^5$ 94

Cyanbenzoyl $C^{14}CyH^5,O^2$. S. 94.

Nitrokern $C^{14}XH^5$ 94

Nitrobittermandelöl $C^{14}XH^5,O^2$. S. 94. — Nitrobenzoesäure $C^{14}XH^5,O^4$. S. 97. — Nitrobenzoeformester $C^2H^3O,C^{14}XH^4O^3$. S 102. — Nitrobenzoevinester $C^4H^5O,C^{14}XH^4O^3$. S. 102. — Nitrohippursäure $C^{18}XAdH^6O^6$. S. 103. — Nitrobenzoesaure Bibromcarbolsäure $C^{12}Br^2H^3O,C^{14}XH^4O^3$. S. 106. — Nitrobenzoesaure Binitrocarbolsäure $C^{12}X^2H^3O,C^{14}XH^4O^3$. S. 107. — Schwefelnitrobenzen $C^{14}XH^5,S^2$. S. 108.

Nitrokern $C^{14}X^2H^4$ 109

Binitrobenzoesäure $C^{14}X^2H^4,O^4$. S. 109. — (*Anhang*. Aloetinsäure $C^{14}X^2H^3O^4$? S. 110. — Aloetinamid $C^{14}AdX^2H^3,O^2$. S. 111.) — Binitrobenzoevinester $C^4H^5O,C^{14}X^2H^3O^3$. S. 111.

Sauerstoffnitrokern $C^{14}XH^4O$ 112

Nitrobenzoesäure-Anhydrid $C^{14}XH^4O,O^2$. S. 112. — Benzoe-Nitrobenzoesäure-Anhydrid $C^{14}XH^4O^3,C^{14}H^5O^3$. S. 112.

Chlornitrokern $C^{14}ClXH^4$ 112

Chlornitrobenzoyl $C^{14}ClXH^4O^2$.

Amidkern $C^{14}AdH^5$ 112

Benzamid $C^{14}AdH^5,O^2$. S. 113. — Benzaminsäure $C^{14}AdH^5,O^4$. S. 116. — (*Anhang*. Benziminsäure. S. 119.) — Benzaminformester $C^2H^3O,C^{14}AdH^4O^3$. S. 120. — Benzaminvinester $C^4H^5O,C^{14}AdH^4O^3$. S. 120. Schwefelbenzamid $C^{14}AdH^5,O^2$. S. 120.

Amidnitrokern $C^{14}AdXH^4$ 120

Nitrobenzamid $C^{14}AdXH^4,O^2$. S. 120.

Gepaarte Amide der Benzenreihe. Benzoylharnstoff $C^2Ad(N.H.C^{14}H^5O^2)O^2$. S. 121. — Benzanilid $C^{14}(N.H.C^{12}H^5)H^5,O^2$. S. 122. — Bibenzanilid $C^{14}(N.C^{12}H^5,C^{14}H^5O^2)H^5,O^2$. S. 123. — Benzoylsulfophänylamid $C^{14}(N.H.C^{12}H^5S^2O^4)H^5,O^2$. S. 123. — (*Einschaltung*. Chlorsulfophänyl $C^{12}H^5ClS^2O^4$. S. 124. — Sulfophänylamid $C^{12}AdH^5S^2O^4$. S. 124. — Succinosulfophänylamid $C^{12}(N.C^8H^4O^4)H^5S^2O^4$. S. 125. — Sulfophänylanilid $C^{12}(N.H.C^{12}H^5)H^5S^2O^4$. S. 125. — Bisulfophänylanilid $C^{12}(NH.C^{12}H^5S^2O^4)H^5S^2O^4$. S. 125.) — Acetylsulfophänylbenzamid $C^{14}(N.C^4H^3O^2.C^{12}H^5S^2O^4)H^5O^2$. S. 126. — Bibenzoylsulfophänylamid $C^{14}(N.C^{12}H^5S^2O^4.C^{14}H^5O^2)H^5O^2$. S. 126. — Succinylbisulfophänylbibenzamid $C^{28}(N^2.C^8H^4O^4.2C^{12}H^5S^2O^4)H^{10}O^4$. S. 126.

Stickstoffkern $C^{14}NH^5$ 126

Benzonitril $C^{14}NH^5$. S. 126. — (*Anhang*. Schwefelcyanbenzoyl $C^{14}(C^2NS^2)H^5$? S. 128.) — Benzoylanilid $C^{26}NH^{11}$. S. 129. — Flavin $C^{26}NH^{12}O^2$. S. 129.

Verbindungen, 2 oder mehrere At. $C^{14}H^6$ oder davon abgeleitete Kerne haltend 131

Stilben $C^{28}H^{12}$. S. 131. — Schwefelbenzen $C^{28}H^{12}S^4$. S. 132. — Hydrobrombromstilben $C^{28}BrH^{11},HBr$. S. 133. — Chlorstilben $C^{28}ClH^{11}$. S. 134. — Hydrochlorchlorstilben $C^{28}H^{11}Cl,HCl$. S. 135. — Hydrochlor-Bichlorstilben $C^{28}Cl^2H^{10},HCl$. S. 135. — Nitrostilbensäure $C^{28}XH^{11}O^{10}$. S. 136. — Benzoin $C^{28}H^{12}O^4$. S. 136. — Stilbinige Säure $C^{30}H^{12}O^6$? S. 138. — Stilbesinsäure. S. 141. — Benzilsäure

Seite.

$C^{28}H^{12}O^6$. S. 142. — Chlorbenzil $C^{28}ClH^{11}O^4$. S. 142. — Benzil $C^{28}H^{10}O^4$. S. 142. — (*Anhang*. Hydrobenzil $C^{28}H^{12}O^2$. S. 146. — Pikril. S. 146. — Nitropikril. S. 147. — Thionessal $C^{26}H^9S$. S. 147. — Bromthionessal $C^{26}Br^2H^7S$. S. 148. — Nitrothionessal $C^{16}X^2H^7S$. S. 148.) — Dibenzoylimid $C^{28}NH^{13}O^2$. S. 149. — Hydrobenzamid $C^{42}N^2H^{18}$. S. 149. — (*Anhang*. Benzolon $C^{22}H^8O^2$? S. 151. — Benzostilbin $C^{62}H^{22}O^4$? S. 151.) — Amarin $C^{42}N^2H^{18}$. S. 152. — Trinitrobenzamid $C^{42}N^2X^3H^{15}$. S. 155. — Trinitramarin $C^{42}N^2X^3H^{15}$. S. 155. — Lophin $C^{44}N^2H^{16}$. S. 156. — (*Anhang*. Pyrobenzolin $C^{42}N^2H^{16}$. S. 159.) — Nitrolophin $C^{44}N^2X^3H^{13}$. S. 159. — Azobenzoilid $C^{84}N^5H^{33}$. S. 160. — Benzoylazotid $C^{30}N^2H^{12}$. S. 161. — Amaron. S. 162. — Azobenzoyl $C^{44}N^2H^{16}$. S. 163. — Benzhydramid $C^{44}N^2H^{18}O^2$. S. 163. — (*Anhang*. Benzamyl. S. 164.) — Azobenzoid $C^{86}N^5H^{37}$? S. 164. — Azobenzoidin $C^{86}N^5H^{37}$? S. 165. — Benzimid $C^{42}Cy^2H^{18}O^4$. S. 165. — Thiobenzaldin $C^{42}NH^{19}S^4$. S. 167. — (*Anhang*. Azobenzoylschwefelwasserstoff. S. 168.) — Benzoylureid $C^{50}N^8H^{28}O^8$. S. 168. — Benzoinam $C^{28}NH^{13}O$. S. 169. — Benzoinamid $C^{84}N^4H^{36}$. S. 170. — Imabenzil $C^{28}NH^{11}O^2$. S. 170. — Benzilim $C^{56}N^2H^{22}O^4$. S. 171. — Azobenzil $C^{42}NH^{15}O^2$. S. 172.

Stammkern $C^{14}H^8$ 173

Toluol $C^{14}H^8$. S. 173. — Kressylhydrat $C^{14}H^8O^2$. S. 177. — Toluolschwefelsäure $C^{14}H^8,2SO^3$. S. 177.

Sauerstoffkern $C^{14}H^6O^2$ (Salen) 178

Saliretin $C^{14}H^6O^2$. S. 178. — Saligenin $C^{14}H^8O^4$. S. 179. — Salicylige Säure $C^{14}H^6O^4$. S. 181. — Benzoesaure salicylige Säure $C^{14}H^5O^3,C^{14}H^5O^3$. S. 191. — Salicylsäure $C^{14}H^6O^6$. S. 192. — Methylsalicylsäure $C^2H^3O,C^{14}H^5O^5$. S. 199. — Aethylsalicylsäure $C^4H^5O,C^{14}H^5O^5$. S. 203. — Amylsalicylsäure $C^{10}H^{11}O,C^{14}H^5O^5$. S. 204. — *Nachtrag*. Anisol $C^2H^3O,C^{12}H^5O$. S. 204. — Anisolschwefelsäure. S. 205. — Sulfanisolid $C^{14}H^7(SO^2)O^2$. S. 205. — Bromanisol $C^2H^3O,C^{12}BrH^4O$. S. 206. — Bibromanisol $C^2H^3O,C^{12}Br^2H^3O$. S. 206. — Nitranisol $C^2H^3O,C^{12}XH^4O$. S. 207. — Binitranisol $C^2H^3O,C^{12}X^2H^3O$. S. 207. — Trinitranisol $C^2H^3O,C^{12}X^3H^2O$. S. 208. — Anisidin $C^{14}AdH^5O^2,H^2$. S. 209. — Nitranisidin $C^{14}AdXH^4O^2,H^2$. S. 209. — Binitranisidin $C^{14}AdX^2H^3O^2,H^2$. S. 211. — Benzonitranisidid $C^{14}(C^{14}NXH^5O^2)H^5O^2$. S. 212. — Phänäthol $C^4H^5O,C^{12}H^5O$. S. 212. — Binitrophänäthol $C^4H^5O,C^{12}X^2H^3O$. S. 213. — Nitrophänitidin $C^{16}AdXH^6O^2.H^2$. S. 214. — Phänamylol $C^{10}H^{11}O,C^{12}H^5O$. S. 214. — (*Anhang*. Ampelinsäure. S. 215. — Oxybenzoesäure. S. 215.) — Thiosalicol $C^{14}H^6O^2,S^2$. S. 216.

Sauerstoffkern $C^{14}H^5O^3$ 216

Salicylsäureanhydrid $C^{14}H^5O^3,O^2$. S. 216. — Salicyl-Essigsäureanhydrid $C^{14}H^5O^5,C^4H^3O^3$. S. 216. — Salicyl-Benzoesäureanhydrid $C^{14}H^5O^5,C^{14}H^5O^3$. S. 217. — (*Anhang*. Salicylid $C^{14}H^4O^4$. S. 217.)

Schwefligkern $C^{14}H^7(SO^2)$ 217

Sulfitoluol $C^{14}H^7(SO^2)$. S. 217.

Sauerstoffiodkern $C^{14}JH^5O^2$ 217

Iodsalicylige Säure $C^{14}JH^5O^2,O^2$. S. 217.

Sauerstoffbromkern $C^{14}BrH^5O^2$ 218

Bromsalicylige Säure $C^{14}BrH^5O^2,O^2$. S. 218. — Bromsalicylsäure $C^{14}BrH^5O^2,O^4$. S. 219. — Methylbromsalicylsäure $C^2H^3O,C^{14}Br^2H^3O^5$. S. 219. — Aethylbromsalicylsäure $C^4H^5O,C^{14}BrH^4O^5$. S. 220. — Schwefelbromsalicyl $C^{14}BrH^5O^2,S^2$. 220.

Sauerstoffbromkern $C^{14}Br^2H^4O^2$ 221

Bibromsalicylige Säure $C^{14}Br^2H^4O^2,O^2$. S. 221. — Bibromsalicylsäure $C^{14}Br^2H^4O^2,O^4$. S. 222. — Methylbibromsalicylsäure $C^2H^3O,C^{14}Br^2H^3O^5$. S. 222. — Aethylbibromsalicylsäure $C^4H^5O,C^{14}Br^2H^3O^5$. S. 223. — Hydrothion-Schwefelbibromsalicyl $C^{14}Br^2H^4O^2,S^2+2HS$. S. 224.

Seite.

Sauerstoffbromkern $C^{14}Br^3H^3O^2$ 224
Tribromsalicylsäure $C^{14}Br^3H^3O^2,O^4$. S. 224.

Chlorkern $C^{14}ClH^7$ 225
Chlortoluol $C^{14}ClH^7$. S. 225.

Chlorkern $C^{14}Cl^3H^5$ 225
Hydrochlor-Trichlortoluol $C^{14}Cl^3H^6,HCl$ (od. $C^{14}Cl^2H^6,Cl^2$?). S. 225.

Chlorkern $C^{14}Cl^5H^3$ 225
Bihydrochlor-Quintichlortoluol $C^{14}Cl^5H^3,2HCl$ (oder $C^{14}Cl^3H^5,Cl^4$?). S. 225. — Trihydrochlor-Quintichlortoluol. S. 226.

Chlorkern $C^{14}Cl^6H^2$ 226
Sexichlortoluol $C^{14}Cl^6H^2$. S. 226.

Sauerstoffchlorkern $C^{14}ClH^5O^2$ 227
Chlorsaligenin $C^{14}ClH^6O^2,2HO$. S. 227. — Chlorsalicyl $C^{14}ClH^5,O^4$. S. 227. — Chlorsalicylige Säure $C^{14}ClH^5O^2,O^2$. S. 227. — Chlorsalicylsäure $C^{14}ClH^5O^2,O^4$. S. 229. — Methylchlorsalicylsäure C^2H^3O, $C^{14}ClH^4O^5$. S. 229.

Sauerstoffchlorkern $C^{14}Cl^2H^4O^2$ 230
Bichlorsaligenin $C^{14}Cl^2H^4O^2,2HO$. S. 230. — Bichlorsalicylige Säure $C^{14}ClH^5O^2,O^2$. S. 230. — Bichlorsalicylsäure $C^{14}Cl^2H^4O^2,O^4$. S. 230. — Methylbichlorsalicylsäure $C^2H^3O,C^{14}Cl^2H^3O^5$. S. 231. — Aethylbichlorsalicylsäure $C^4H^5O,C^{14}Cl^2H^3O^5$ S. 232.

Nitrokern $C^{14}XH^7$ 232
Nitrotoluol $C^{14}XH^7$. S. 232.

Nitrokern $C^{14}X^2H^6$ 233
Binitrotoluol $C^{14}X^2H^6$. S. 233.

Nitrokern $C^{14}X^3H^5$ 234
Chrysanissäure $C^{14}X^3H^5,O^2$. S. 234. — Chrysanisvinester C^4H^5O, $C^{14}X^3H^4O$. S. 235.

Sauerstoffnitrokern $C^{14}XH^5O^2$ 236
Nitrosalicylige Säure $C^{14}XH^5O^2,O^2$. S. 236. — Nitrosalicylsäure $C^{14}XH^5O^2,O^4$. S. 237. — Methylnitrosalicylsäure $C^2H^3O,C^{14}XH^4O^9$. S. 242. — Aethylnitrosalicylsäure $C^4H^5O,C^{14}NH^4O^9$. S. 243. — (*Anhang* Nitroxybenzoesäure $C^{14}XH^5O^2,O^4$. S. 244.)

Sauerstoffnitrokern $C^{14}X^2H^4O^2$ 245
Binitrosalicylsäure $C^{14}X^2H^4O^2,O^4$. S. 245. — Methylbinitrosalicylsäure $C^2H^3O,C^{14}X^2H^3O^5$. S. 248. — Aethylbinitrosalicylsäure C^4H^5O, $C^{14}X^2H^3O^5$. S. 250.

Sauerstoffnitrokern $C^{14}X^3H^3O^2$ 250
Methyltrinitrosalicylsäure $C^2H^3O,C^{14}X^3H^2O^5$. S. 250.

Sauerstoffamidkern $C^{14}AdH^5O^2$ 251
Salicylamid $C^{14}AdH^5O,O^2$. S. 251. — Benzoylsalicylamid $C^{14}(N.H.C^{14}H^5O^2)H^5O^2,O^2$. S. 252. — Anthranilsäure $C^{14}AdH^5O^2,O^2$. S. 252. — (*Anhang*. Chrysanilsäure. S. 255.) — Salicylursäure $C^{18}AdH^7O^8$. S. 257.

Nitrosauerstoffamidkern $C^{14}AdXH^4O^2$ 258
Nitrosalicylamid $C^{14}AdXH^4O^2,O^2$. S. 258.

Stickstoffkern $C^{14}NH^7$ 258
Toluidin $C^{14}NH^7,H^2$. S 258. — Lutidin $C^{14}AdH^5,H^2$? S. 262.

Gepaarte Verbindungen, $C^{14}NH^7$ oder ähnliche Kerne haltend . 263
Vinetoluidin $C^{14}(C^4H^5)NH^6,H^2$. S. 263. — Bivinetoluidin $C^{14}(C^4H^5)^2NH^5,H^2$. S. 263. — Trivinetoluidin $C^{14}(C^4H^5)^3NH^4,H^2$. S. 264. — Metoluidin $C^{28}CyNAdH^{13},H^2$. S. 264. — Cyantoluidin $C^{28}Cy^2Ad^2H^{12}$, H^2. S. 265. — Thiotolamsäure $C^{14}AdH^7,2SO^3$? S. 265. — Salicylimid $C^{42}N^2H^{18}O^6$. S. 267. — Bromsalicylimid $C^{42}N^2Br^3H^{15}O^6$. S. 270. — Chlorsalicylimid $C^{42}N^2Cl^3H^{15}O^6$. S. 270.

Seite.

Unbekannter Stammkern $C^{14}H^{10}$ 271

Nebenkerne.

A. Sauerstoffkern $C^{14}H^{8}O^{2}$.

Pyroguajacin $C^{14}H^{8}O^{2}$? S. 271. — Pyrojaksäure ($C^{14}H^{8}O^{2},O^{2}$?) S. 272. Orin $C^{14}H^{8}O^{2},O^{2}$? S. 273. — Tribromorcin. S. 277. — Chlororcin $C^{14}Cl^{3}H^{4}O^{5}$? S. 277. — Orcein $C^{14}AdH^{5}O^{2},O^{4}$? S. 278. — Chlororcein. S. 281. — Leukorcein $C^{18}NH^{12}O^{8}$? S. 282. — Azolitmin. S. 282. — Chlorazolitmin. S. 285 — Leukazolitmin. S. 285. — Spaniolitmin. S. 285. — Alphaorcein. S. 286. — Erythrolein. S. 287. — Erythrolitmin. S. 287.

Gepaarte Verbindungen des Orcins 288

Orsellinsäure $C^{14}H^{8}O^{4},2CO^{2}$. S. 288. — Orsellinformester $C^{2}H^{3}O,C^{16}H^{7}O^{7}$. S. 289. — Orsellinvinester $C^{4}H^{5}O,C^{16}H^{7}O^{7}$. S. 290. — (*Anhang.* Amarythrin $C^{22}H^{14}O^{14}$? S. 292 — Telerythrin $C^{22}H^{10}O^{22}$? S. 293.) — Lecanorsäure $C^{16}H^{7}O^{7},C^{16}H^{7}O^{7}$. S. 293. — Pikroerythrin $C^{18}H^{7}O^{7},C^{8}H^{9}O^{7}$. S. 296. — Erythrinsäure $2C^{32}H^{15}O^{15},C^{8}H^{9}O^{8}$. S. 297. — (*Anhang.* Erythrilin. S. 300.) — (*Zusatz.* Erythroglucin $C^{8}H^{10}O^{8}$. S. 300. — Nitroerythroglucin $C^{8}X^{4}H^{6}O^{8}$. S. 302.) — Katechin $C^{14}H^{6}O^{4},O^{2}$. S. 302. — (*Anhang.* Rubinsäure $C^{18}H^{6}O^{10}$. S. 307. — Japonsäure $C^{24}H^{8}O^{10}$. S. 308. — Gallussäure $C^{14}H^{6}O^{4},O^{6}$ oder $C^{14}H^{6}O^{2},O^{8}$. S. 309. — (*Anhang.* Rufigallussäure $C^{14}H^{4}O^{8}$. S. 323. — Tannomelansäure. S. 323.) — Chelidonsäure $C^{14}H^{4}O^{6},O^{6}$. S. 324. — Mekonsäure $C^{14}H^{4}O^{6},O^{8}$. S. 332.

Gepaarte Verbindungen der Mekonsäure 341

Aethylmekonsäure $C^{4}H^{5}O,O^{14}H^{3}O^{13}$. S. 341. — Diäthylmekonsäure $2C^{4}H^{5}O,C^{14}H^{12}O^{12}$. S. 343 — Mekonamidsäure. S. 344.

Sauerstoffamidkern $C^{14}AdH^{5}O^{4}$ 345

Gallaminsäure $C^{14}AdH^{5}O^{4},O^{4}$. S. 345.

Stammkern $C^{14}H^{12}$ 346

Damalursäure $C^{14}H^{12},O^{4}$. S. 346.

Sauerstoffkern $C^{14}H^{6}O^{6}$ 346

Tannoxylsäure $C^{14}H^{6}O^{6},O^{6}$? S. 346.

Stammkern $C^{14}H^{14}$ 347

Naphta $C^{14}H^{14}$. S. 347. — (*Anhang zu Naphta.* S. 348.) — Oenanthylen $C^{14}H^{14}$. S. 353 — Oenanthol $C^{14}H^{14},O^{2}$. S. 353. — Metönanthol $C^{14}H^{14}O^{2}$ (od. $C^{28}H^{28}O^{4}$?). S 357. — Sogenannter Oenanthylwasserstoff $C^{14}H^{14}O$ oder $C^{26}H^{26}O^{2}$. S. 358. — Oenanthylsäure $C^{14}H^{14}O^{4}$. S. 358. — Oenanthylvinester $C^{4}H^{5}O,C^{14}H^{13}O^{3}$. S. 361. — Oenanthylsaure Carbolsäure $C^{12}H^{5}O,C^{14}H^{13}O^{3}$. S. 361. — (*Anhang.* Oenanthsäure. S. 362. — Oenanthäther. S. 364. — Sogenannte wasserfreie Oenanthsäure. S. 365. — Chlorönanthsäure. S. 366. — Chlorönanthäther. S 366.

Sauerstoffkern $C^{14}H^{13},O$ 367

Oenanthylsäureanhydrid $C^{14}H^{13}O,O^{2}$. S. 367. — Benzoe-Oenanthylsäureanhydrid $C^{14}H^{5}O^{3},C^{14}H^{13}O^{3}$. S. 367.

Sauerstoffkern $C^{14}H^{12}O^{2}$ 367

Pimelinsäure $C^{14}H^{12}O^{2},O^{6}$. S. 367.

Sauerstoffkern $C^{14}H^{10}O^{4}$ 369

Terebilsäure $C^{14}H^{10}O^{4},O^{4}$. S. 369. — Terebilformester $C^{2}H^{3}O,C^{14}H^{9}O^{7}$. S. 371. — Terebilvinester $C^{4}H^{5}O,C^{14}H^{9}O^{7}$. S. 371. — Terebilmylester $C^{10}H^{11}O,C^{14}H^{9}O^{7}$. S. 371.

Chlorkern $C^{14}ClH^{13}$ 371

Chlorönanthyl $C^{14}ClH^{13},O^{2}$. S. 371.

Chlorkern $C^{14}Cl^{3}H^{11}$ 372

Trichlorönanthol $C^{14}Cl^{3}H^{11},O^{2}$. S. 372.

Seite.

Amidkern $C^{14}AdH^{14}$ 372
Oenanthylamid $C^{14}AdH^{13},O^2$. S. 372.
Sauerstoffstickstoffkern $C^{14}N^4H^6O^4$ 372
Theobromin $C^{14}N^4H^6O^4,H^2$? S. 372.
Stammkern $C^{14}H^{16}$ 375
Sauerstoffkern $C^{14}H^{10}O^6$ 375
Boheasäure $C^{14}H^{10}O^6,O^6$. S. 375.

Verbindungen, welche 16 At. C enthalten 376

Stammkern $C^{16}H^8$ 376
Styrol $C^{16}H^8$. S. 376. — Metastyrol $C^{16}H^8$. S. 382. — Toluylsäure $C^{16}H^8,O^4$. S. 383. — Toluylvinester $C^4H^5O,C^{16}H^7O^3$. S. 385.
Sauerstoffkern $C^{16}H^6O^2$ 385
Phtalsäure $C^{16}H^6O^2,O^6$. S. 385. — Terephtalsäure $C^{16}H^6O^2,O^6$. S. 388.
Sauerstoffkern $C^{16}H^4O^4$ 389
Phtalsäureanhydrid $C^{16}H^4O^4,O^2$. S. 389.
Bromkern $C^{16}BrH^7$ 390
Bromostyrol $C^{16}BrH^7,HBr$. S. 390.
Chlorkern $C^{16}ClH^7$ 391
Chlorostyrol $C^{16}ClH^7,ClH$. S. 391.
Sauerstoffchlorkern $C^{16}Cl^2H^4O^2$ 391
Bichlorphtalsäure $C^{16}Cl^2H^4O^2,O^6$. S. 391.
Sauerstoffchlorkern $C^{16}Cl^3H^3O^2$ 392
Trichlorphtalsäure $C^{16}Cl^3H^3O^2,O^6$. S. 392.
Sauerstoffchlorkern $C^{16}Cl^3HO^4$ 392
Trichlorphtalsäureanhydrid $C^{16}Cl^3HO^4,O^2$. S. 392.
Nitrokern $C^{16}XH^7$ 392
Nitrostyrol $C^{16}XH^7$. S. 392. — Nitrometastyrol $C^{16}XH^7$. S. 393. — Nitrophtalin $C^{16}XH^7$. S. 393. — Nitrotoluylsäure, S. 395. — Nitrodracylsäure $C^{16}XH^7O^4$? S. 396. — Nitrotoluylformester $C^2H^3O,C^{16}NH^6O^7$. S. 397. — Nitrotoluylvinester $C^4H^5O,C^{16}NH^6O^7$. S. 397.
Nitrokern $C^{16}X^3H^5$ 398
Nitrococcussäure $C^{16}X^3H^5,O^6$. S. 398.
Sauerstoffnitrokern $C^{16}XH^5O^2$ 400
Nitrophtalsäure $C^{16}XH^5O^2,O^6$. S. 400.
Sauerstoffamidkern $C^{16}AdH^5O^2$ 402
Phtalaminsäure $C^{16}AdH^5O^2,O^4$. S. 402. — Phänylphtalaminsäure $C^{16}(NHC^{12}H^5)H^5O^6$. S. 403. — Phtalimid $C^{16}NH^5O^2,O^2$. S. 403. — Phänylphtalimid $C^{16}NH^4(C^{12}H^5)O^2,O^2$. S. 404. — Nitrophtalimid $C^{18}XNH^4O^2,O^2$. S. 405.
Stickstoffkern $C^{16}NH^7$ 405
Phtalidin $C^{16}NH^7,H^2$. S. 405. Aethylphtalidin $C^{16}N(C^4H^5)H^6,H^2$. S. 406.
Stickstoffkern $C^{16}NH^5O^2$ 407
Indigblau $C^{16}NH^5O^2$. S. 407. — (*Anhang*. Indigroth. S. 417. — Farbloses Indigroth. S. 418. — Indigbraun. S. 419.) — Isatin $C^{16}NH^5O^2,O^2$. S. 421. — Isatinsäure $C^{16}NH^7O^2,O^4$. S. 424. — Isatinschweflige Säure $C^{16}NH^7O^6,2SO^2$. S. 425.
Gepaarte Verbindungen des Kerns $C^{16}NH^5O^2$ 427
Indigblauschwefelsäure $C^{16}NH^5O^2,2SO^3$. S. 427. — (*Anhang*. **Indigblauunterschwefelsäure. S. 435. — Viridinschwefelsäure. S. 436. — Indiggrün. S. 436. — Purpurinschwefelsäure. S. 436. — Flavinschwefelsäure. S. 437. — Fluvin- und Rufinschwefelsäure. S. 437. — Indiggelb. S. 437.)**

Seite.

Sauerstoffbromstickstoffkern $C^{16}NBrH^4O^2$ 438

Bromisatin $C^{16}NBrH^4O^2,O^2$. S. 438. — Bromisatinsäure $C^{16}NBrH^6O^2,O^4$. S. 438.

Sauerstoffbromstickstoffkern $C^{16}NBr^2H^3O^2$ 438

Bibrom-Isatin $C^{16}NBr^2H^3O^2,O^2$. S. 438. — Bibrom-Isatinsäure $C^{16}NBr^2H^5O^2,O^4$. S. 439. — Bibromisatinschweflige Säure $C^{16}NBr^2H^5,O^6,2SO^2$. S. 440.

Sauerstoffchlorstickstoffkern $C^{16}NClH^4O$ 440

Chlorisatin $C^{16}NClH^4O^2,O^2$. S. 440. — Chlorisatinsäure $C^{16}NClH^6O^2,O^4$. S. 443. — Chlorisatinschweflige Säure $C^{16}NClH^6O^6,2SO^2$. S. 445.

Sauerstoffchlorstickstoffkern $C^{16}NCl^2H^3,O^2$ 445

Bichlor-Isatin $C^{16}NCl^2H^3O^2,O^2$. S. 445. — Bichlor-Isatinsäure $C^{16}NCl^2H^5O^2,O^4$ S. 447. — Bichlor-isatin-schweflige Säure $C^{16}NCl^2H^5O^6,2SO^2$. S. 449.

Sauerstoffamidstickstoffkern $C^{16}NAdH^4O^2$ 449

Imesatin $C^{16}NAdH^4O^2$. S. 449. — Phänylimesatin $C^{16}N(C^{12}NH^6)H^4O^2$. S. 450. — Bromphänylimesatin $C^{16}N(C^{12}NBrH^5)H^4O^2$. S. 451. — Chlorphänylimesatin $C^{16}N(C^{12}NClH^5)H^4O^2$. S. 451.

Sauerstoffchloramidstickstoffkern 452

Chlorimesatin $C^{16}NAdClH^3O^2$. S. 452.

Verbindungen, 2 oder mehr At. $C^{16}NH^4O^2$ oder ähnliche Kerne haltend 452

Indin $C^{32}N^2H^{10}O^4$. S. 452. — Bibromindin $C^{32}N^2Br^2H^8O^4$. S. 454. — Chlorindin $C^{32}N^2Cl^2H^8O^4$. S. 454. — Bichlorindin $C^{32}N^2Cl^4H^6O^4$. S. 455. — Nitrindin $C^{32}N^2X^2H^8O^4$. S. 455. — Hydrindin $2C^{32}N^2H^{10}O^4$, H^2O^2. S. 456. — Flavindin $3C^{16}NH^5O^2$? S. 457. — Flavindinsäure $3C^{16}NH^7O^4$? S. 458. — Indigweifs $C^{32}N^2H^{10}O^4,H^2$. S. 458. — Phönicinschwefelsäure $C^{32}N^2H^{10}O^4,2SO^3$. S. 461. — Isatan $C^{32}N^2H^{12}O^6$. S. 464. — Isathyd $2C^{16}NH^5O^4,H^2$. S. 464. — Bibromisathyd $C^{42}Br^4H^6O^8,2H$. S. 466. — Chlorisathyd $C^{32}N^2Cl^2H^8O^8,H^2$. S. 466. — Chlorisathydsäure $C^{32}N^2Cl^2H^{12}O^8$? S. 467. — Sulfochlorisatin. S. 468. Bichlorisathyd $C^{32}N^2Cl^4H^6O^8,H^2$. S. 468. — Bichlorisathydsäure. S. 469. — Sulfisathyd $C^{32}N^2H^{10}S^2O^6,2H$ oder $C^{32}N^2H^{10}S^2O^4,2HO$. S. 469. — Bisulfisathyd $C^{32}N^2H^{10}S^4O^4,2H$ oder $C^{32}N^2H^{10}S^2O^4,2HS$. S. 470. — Sulfisatanige Säure $C^{16}NH^7O^4,2SO^2$? S. 472. — Imasatin $C^{32}N^2AdH^9O^4,O^2$? S. 472. — Bibromimasatin $C^{32}N^2Br^4AdH^5O^4,O^2$. S. 474. — Chlorimasatin $C^{32}N^2AdCl^2H^7O^4,O^2$? S. 474. — Isamsäure $C^{32}N^2AdH^{11}O^4,O^4$. S. 475. — Isamamid $C^{32}N^2Ad^2H^{10}O^2,O^4$. S. 476. — Indelibrom $C^{32}N^3Br^4H^8O^8$? S. 477. — Chlorisamsäure $C^{32}N^2AdCl^2H^9O^2,O^6$. S. 478. — Chlorisamamid $C^{32}N^2Ad^2Cl^2H^8O^2,O^4$. S. 478. — Bichlorisamsäure $C^{32}N^2AdCl^4H^7O^2,O^6$. S. 479. — Bichlorisamamid $C^{32}N^2Ad^2Cl^4H^6O^2,O^4$. S. 479. — Isatilim $C^{48}N^3AdH^{14}O^6,O^4$? S. 479. Isatimid $C^{48}N^3Ad^2H^{13}O^6,O^2$. S. 479. — Amisatin $C^{96}N^{11}H^{39}O^{18}$. S. 480. — Bibromcarmindin $C^{64}N^7Br^8H^{15}O^{10}$. S. 481.

Xylen-Reihe 481

A. *Stammreihe.*

Stammkern $C^{16}H^{10}$.

Xylol $C^{16}H^{10}$. S. 481. — Xylolschwefelsäure $C^{16}H^{10},2SO^3$. S. 482. — Terebentilsäure $C^{16}H^{10},O^4$? S. 483.

Nebenkerne des Xylen 484

Sauerstoffkern $C^{16}H^8O^2$. Anisen.

Anisalkohol $C^{16}H^8O^2,2HO$. S. 484. — Anisylige Säure $C^{16}H^8O^2,O^2$. S. 485. — Anissäure $C^{16}H^8O^2,O^4$. S. 487. — Anisschwefelsäure $C^{16}H^8O^3,2SO^3$. S. 492. — Anisformester $C^2H^3O,C^{16}H^7O^5$. S. 494. — Anisvinester $C^4H^5O,C^{16}H^7O^5$. S. 494. — Chlorwasserstoffanisen $C^{16}H^8O^2,HCl$? S. 495. — Thianisiol $C^{16}H^8O^2,S^2$? S. 495.

Seite.

Sauerstoffbromkern $C^{16}H^7BrO^2$ 496
Bromanisyl $C^{16}H^7BrO^2,O^2$. S. 496. — Bromanissäure $C^{16}H^7BrO^2,O^4$. 496. — Bromanisformester $C^2H^3O,C^{16}H^6BrO^5$. S. 497. — Bromanisvinester $C^4H^5O,C^{16}H^6BrO^5$. S. 498.

Sauerstoffchlorkern $C^{16}H^7,ClO^2$ 498
Chloranisyl $C^{16}H^7ClO^2,O^2$. S. 498. — Chloranissäure $C^{16}H^7ClO^2,O^4$. S. 499. — Chloranisformester $C^2H^3O,C^{16}H^6ClO^5$. S. 500. — Chloranisvinester $C^4H^5O,C^{16}H^6ClO^5$. S. 500.

Nitrokern $C^{16}XH^9$ 501
Nitroxylol $C^{16}XH^9$. S. 501. — Nitroxylolschwefelsäure $C^{16}XH^9,2SO^3$. S. 501.

Sauerstoffnitrokern $C^{16}XH^7O^2$ 501
Nitranissäure $C^{16}XH^7O^2,O^4$. S. 501. — Nitranisformester $C^2H^3O,C^{16}XH^6O^5$. S. 503. — Nitranisvinester $C^4H^5O,C^{16}XH^6O^5$. S. 503. — Anisnitranissäure $C^{16}XH^7O^6,C^{16}H^8O^6$. S. 504. — Bromanisnitranissäure $C^{16}BrH^7O^6,C^{16}XH^7O^6$. S. 505. — Chloranisnitranissäure $C^{16}ClH^7O^6,C^{16}XH^7O^6$. S. 505. — Chlornitranisyl $C^{16}ClXO^4$. S. 506.

Sauerstoffnitrokern $C^{16}X^3H^5O^2$ 506
Trinitranissäure $C^{16}X^3H^5O^2,O^4$. S. 506.

Sauerstoffamidkern $C^{16}AdH^7O^2$ 506
Anisamid $C^{16}AdH^7O^2,O^2$. S. 506. — Anisaminsäure $C^{16}AdH^7O^2,O^4$. S. 507.

Gepaarte Verbindungen, welche einen von $C^{16}AdH^7O^2$ abgeleiteten Kern enthalten 508
Anisanilid $C^{16}(NHC^{12}H^5)H^7O^2,O^2$. S. 508. — Anishydramid $C^{48}AdNH^{22}O^6$? S. 508. — Anisin $C^{48}N^2H^{22}O^6,H^2$? S. 509.

Stickstoffkern $C^{16}NH^9$ 510
Xylidin $C^{16}NH^9,H^2$. S. 510. — Collidin $C^{16}NH^9,H^2$. S. 510. — Vinecollidin $C^{16}N(C^4H^5)H^{10}$. S. 512.

Stammkern $C^{16}H^{12}$ 513
Sauerstoffkern $C^{16}H^{10}O^2$.
Betaorcin $C^{16}H^{10}O^2,O^2$. S. 513.

Stickstoffkern $C^{16}NH^{11}$ 514
Spartein $C^{16}NH^{11},H^2$? S. 514.

Sauerstoffstickstoffkern $C^{16}NH^7O^4$ 516
Apophyllensäure $C^{16}NH^7O^4,O^4$. S. 516.

Stammkern $C^{16}H^{14}$ 518
Sauerstoffkern $C^{16}H^{12}O^2$.
Camphren $C^{16}H^{12}O^2$. S. 518.

Sauerstoffkern $C^{16}H^{10}O^4$ 519
Cholesterinsäure $C^{16}H^{10}O^4,O^6$. S. 519.

Stickstoffkern $C^{16}NH^{13}$ 521
Coniin $C^{16}NH^{13},H^2$. S. 521. — Conydrin $C^{16}NH^{13},2HO,H^2$. S. 530.

Gepaarte Verbindungen, einen von $C^{16}NH^{13}$ abgeleiteten Kern enthaltend 531
Formeconiin $C^{16}(C^2H^3)NH^{12},H^2$. S. 531. — Vineconiin $C^{16}(C^4H^5)NH^{12},H^2$. S. 532. — Bivineconiin $C^{16}(C^4H^5)^2NH^{11},H^2$. S. 533. — Vineformconiin $C^{16}(C^4H^5)(C^2H^3)NH^{11},H^2$. S. 534.

Stammkern $C^{16}H^{16}$ 536
Weinöl $C^{16}H^{16}$. — Weinölcampher $C^{16}H^{16}$. — (*Anhang*. Sogenanntes weinschwefelsaures Weinöl $C^8H^9S^2O^7$. S. 538.) — Pryle oder Caprylen $C^{16}H^{16}$. S. 540. — Metacaprylen $2C^{16}H^{16}$? S. 542. — Capryl $2C^{16}H^{16},H^2$. S. 542. — Caprylläther? $C^{16}H^{16},HO$. S. 542. — Caprylalkohol $C^{16}H^{16},H^2O^2$. S. 543. — Violetter Körper $C^{16}NaH^{15},NaCl$? S. 546. — Caprylaldehyd $C^{16}H^{16},O^2$. — S. 546. — (*Anhang*.

Seite.

Methylönanthal $C^2H^3O,C^{16}H^{13}O$. S. 548.) — Caprylsäure $C^{16}H^{16},O^4$. S. 549. — Schwefelprylafer $C^{16}H^{16},HS$. S. 552. — Iodprylafer $C^{16}H^{16},HI$. S. 553. — Bromprylafer $C^{16}H^{16},HBr$. S. 554. — Chlorprylafer $C^{16}H^{16},HCl$. S. 554.

Gepaarte Verbindungen, den Kern $C^{16}H^{15}$ enthaltend 555
Caprylschwefelsäure $C^{16}H^{18}O^2,2SO^3$. S. 555. — Salpetercaprylester $C^{16}H^{17}O,NO^5$. S. 557. — Forme-Caprylâther $C^2H^3O,C^{16}H^{17}O$. S. 557. — Caprylformester $C^2H^3O,C^{16}H^{15}O^3$. S. 557. — Vine-Caprylâther $C^4H^5O,C^{16}H^{17}O$. S. 558. — Essig-Caprylester $C^4H^3O^3,C^{16}H^{17}O$. S. 558. — Caprylon $C^{16}H^{16}O^2,C^{14}H^{14}$. S. 559. — Caprylvinester $C^4H^5O^3,C^{16}H^{15}O^3$. S. 560. — Myle-Caprylâther $C^{10}H^{11}O,C^{16}H^{17}O$. S. 560. — Caprylsäureanhydrid $C^{16}H^{15}O^3,C^{16}H^{15}O^3$. S. 561.

Sauerstoffkern $C^{16}H^{14}O^2$ 561
Suberylwasserstoff $C^{16}H^{14}O^2$. S. 561. — (*Anhang*. Korkharz. S. 562.) — Korksäure $C^{16}H^{14}O^2,O^6$. S. 563. — Korkformester $2C^2H^3O,C^{16}H^{12}O^6$. S. 571. — Korkvinester $2C^4H^5O,C^{16}H^{12}O^6$. S. 571. — Chlorkorkvinester $C^{24}Cl^2H^{20}O^8$. S. 572.

Sauerstoffkern $C^{16}H^{12}O^4$ 572
Aloisol $C^{16}H^{12}O^4,O^2$? S. 572. — Aloisinsäure $C^{16}H^{12}O^4,O^4$? S. 574.

Bromkern $C^{16}BrH^{15}$ 574
Hydrobrom-Bromcaprylen $C^{16}BrH^{15},HBr$? S. 574.

Chlorkern $C^{16}ClH^{15}$ 574
Caprylchlorid $(C^{16}H^{15}Cl^1,O^2?)$ S. 574.

Chlorkern $C^{16}Cl^5H^{11}$ 574
Quintichlorcaprylen $C^{16}Cl^5H^{11}$. S. 574.

Nitrokern $C^{16}XH^{15}$ 575
Nitrocaprylen $C^{16}XH^{15}$. S. 575. — Nitrocaprylsäure $C^{16}XH^{15},O^4$. S. 575 — Nitrocaprylvinester $C^4H^5O,C^{16}XH^{14}O^3$. S. 576.

Nitrokern $C^{16}X^2H^{14}$ 577
Binitrocaprylen $C^{16}X^2H^{14}$ S. 577.

Amidkern $C^{16}AdH^{15}$ 577
Caprylamin $C^{16}AdH^{15},H^2$ S. 577.

Sauerstroffamidkern $C^{16}AdH^{13}O^2$ 579
Suberaminsäure $C^{16}AdH^{13}O^2,O^4$ S. 579.

Sauerstoffamidkern $C^{16}Ad^2H^{12}O^2$ 579
Suberamid $C^{16}Ad^2H^{12}O^2,O^2$ S. 579. — Suberanilsäure $C^{16}(C^{12}NH^6)H^{13}O^2,O^4$ S. 579. — Suberanilid $C^{16}(C^{12}NH^6)^2H^{12}O^2,O^2$ S. 580.

Sauerstoffstickstoffkern $C^{16}N^4H^8O^4$ 581
Coffein $C^{16}N^4H^8O^4,H^2$ S. 581.

Sauerstoffchlorstickstoffkern $C^{16}N^4ClH^7O^4$ 593
Chlorcoffein $C^{16}N^4ClH^7O^4,H^2$ S. 593.

Cyanstickstoffkern $C^{16}CyN^2H^{13}$ 593
Cyanäthin $C^{16}CyN^2H^{13},H^2$ S. 593.

Stammkern **$C^{16}H^{18}$** 594

Sauerstoffkern $C^{16}H^{12}O^6$.
Glucinsäure $C^{16}H^{12}O^6,O^6$ S. 594.

Sauerstoffkern $C^{16}H^{10}O^8$ 597
Gallerte aus Fichtennadeln $C^{16}H^{10}O^8,O^2$ S. 597. — (*Anhang*. Gallerte aus Fichtenrinde und Thuja occidentalis $C^{16}H^{10}O^{12}$ S. 597. — Nachtrag zu Anisen. Anissäureanhydrid $C^{16}H^7O^5,C^{16}H^7O^5$ S. 598. — Anisursäure $C^{20}AdH^9O^8$ S. 598. — Anisosalicyl $C^{14}H^5O^3,C^{16}H^7O^5$ S. 599. — Nachtr. zu Bd. IV, 191. Acetosalicyl $C^4H^3O^3,C^{14}H^5O^3$ S. 599.

Verbindungen 18 At. Kohlenstoff haltend . . . 600

Stammkern **$C^{18}H^6$**.

Stickstoffkern $C^{18}NH^5$.
Chinolin $C^{18}NH^5,H^2$ S. 600.

Seite.

Gepaarte Verbindungen, den Kern $C_{18}NH_5$ enthaltend 609
Formechinolin $C_{18}(C_2H_3)NH_4,H_2$. — *Anhang* zu Formechinolin. Methyl-Irisin S. 609. — Vinechinolin $C_{18}(C_4H_5)NH_4,H_2$ S. 610. — *Anhang* zu Vinechinolin. Aethyl-Irisin S. 611. — Mylechinolin $C_{18}(C_{10}H_{11})NH_4,H_2$ S. 612.

Stammkern $C_{18}H_8$ 612
Styron $C_{18}H_8,H_2O_2$. S. 612. — Zimmtaldehyd $C_{18}H_8,O_2$. S. 614. — Harze aus Zimmtöl. S. 620. — Verbindung von Iod, Iodkalium und Zimmtöl. S. 623. — Zimmtsäure $C_{18}H_8,O_4$. S. 624. — Thiocinnol $C_{18}H_8S_2$. S. 634. — Zimmtschwefelsäure $C_{18}H_8O_4,2SO_3$. S. 634. — Zimmtformester $C_2H_3O,C_{18}H_7O_3$. S. 637. — Zimmtvinester C_4H_5O, $C_{18}H_7O_3$. S. 637. — Cinnamein $C_{14}H_7O,C_{18}H_7O_3$. S. 638. — Styracin $C_{18}H_9O,C_{18}H_7O_3$. S. 641. — (*Anhang zu Styracin*. S. 644.) — Myroxocarpin. S. 645. — Harz aus Tolubalsam. S. 645. — Zimmtsäure-Anhydrid $C_{18}H_7O_3,C_{18}H_7O_3$. S. 647. — Zimmt-Essigsäure-Anhydrid $C_4H_3O_3,C_{18}H_7O_3$. S. 648. — Zimmt-Benzoesäure-Anhydrid $C_{14}H_5O_3$, $C_{18}H_7O_3$. S. 648.

Iodkern $C_{18}IH_7$ 648
Iodzimmtsäure ($C_{18}IH_7,O_4$)? S. 648.

Bromkern $C_{18}BrH_7$ 648
Bromzimmtsäure ($C_{18}BrH_7,O_4$)? S. 648.

Chlorkern $C_{18}ClH_7$ 649
Chlorcinnamyl $C_{18}ClH_7O_2$. S. 649. — Chlorzimmtsäure $C_{18}ClH_7,O_4$. S. 650. — Chlorhaltendes Oel aus Zimmtsäure. S. 651.

Chlorkern $C_{18}Cl_4H_4$ 652
Tetrachlorcinnamyl $C_{18}Cl_4H_4,O_2$. S. 652. — Chlorstyracin $C_{18}Cl_4H_5O$, $C_{18}H_7O_3$? S. 653.

Cyankern $C_{18}CyH_7$ 653
Cyancinnamyl $C_{18}CyH_7,O_2$. S. 653.

Nitrokern $C_{18}XH_7$ 654
Nitrozimmtsäure $C_{18}XH_7,O_4$. S. 654. — Nitrozimmtvinester C_4H_5O, $C_{18}XH_6O_3$. — S. 655. Nitrozimmtsäure-Anhydrid $C_{18}XH_6O_3,C_{18}XH_6O_3$. S. 656.

Sauerstoffamidkern $C_{18}AdH_5O_2$ 656
Carbostyril $C_{18}AdH_5O_2$? S. 656.

Gepaarte Verbindungen $C_{18}H_8$, oder einen abgeleiteten Kern enthaltend 657
Cinnanilid $C_{18}(C_{12}H_5)AdH_6,O_2$. S. 657. — Cinnitranisidin $C_{14}AdXH_6O,C_{18}H_7O_3$. S. 657. — Hydrocinnamid $C_{54}AdNH_{22}$? S. 657. — Triphenylamin oder Bicinnamylamin $C_{18}(C_{18}H_7)NH_6,H_2$. S. 658. — Vinebicinnamylamin $C_{12}(C_4H_5)(C_{18}H_7)NH_5,H_2$. S. 660.

Stammkern $C_{18}H_{10}$ 661
Phloretinsäure $C_{18}H_{10},O_6$. S. 661. — Phloretinschwefelsäure $C_{18}H_{10}O_6$, $2SO_3$. S. 666. — Weinphloretinsäure $C_4H_6O_2,C_{18}H_8O_4$. S. 667. — Amylphloretinsäure $C_{10}H_{12}O_2,C_{18}H_8O_4$. S. 668. — (*Nachtrag*. Phloretol $C_{16}H_{10},O_2$. S. 668. — Trinitrophloretol $C_{16}X_3H_7,O_2$. S. 669.

Sauerstoffkern $C_{18}H_8O_2$ 669
Cumarsäure $C_{18}H_8O_2,O_4$. S. 669. — Insolinsäure $C_{18}H_8O_2,O_6$. S. 671.

Sauerstoffkern $C_{18}H_6O_4$ 673
Cumarin $C_{18}H_6O_4$. S. 673. — Purpurin $C_{18}H_6O_4,O_2$. S. 677.

Bromkern $C_{18}Br_2H_8$ 682
Bibromphloretinsäure $C_{18}Br_2H_8,O_6$. S. 682.

Nitrokern $C_{18}X_2H_8$ 683
Binitrophloretinsäure $C_{18}X_2H_8,O_6$. S. 683. — Weinbinitrophloretinsäure $C_4H_6O_2,C_{18}H_6X_2O_4$. S. 685.

Seite.

Sauerstoffnitrokern $C^{18}XH^5O^4$ 685
Nitrocumarin $C^{18}XH^5O^4$. S. 685.
Amidkern $C^{18}AdH^9$ 687
Phloretylaminsäure $C^{18}AdH^9,O^4$. S. 687.
Stickstoffkern $C^{18}NH^9$ 687
Cinchonidin $C^{18}NH^9,HO$. S. 687.
Sauerstoffstickstoffkern $C^{18}NH^5O^4$ 688
Cumaramin $C^{18}NH^5O^4,H^2$. S. 688.
Stammkern $C^{18}H^{12}$ 689
Cume $C^{18}H^{12}$. S. 689. — Mesitylen $C^{18}H^{12}$. S. 692. — Methol $C^{18}H^{12}$. S. 693. — Kohlenwasserstoff $C^{18}H^{12}$. S. 694. — Phoron $C^{18}H^{12},2HO$. S. 694. — Mesitylenbihydrat $C^{18}H^{12},2HO$. S. 695. — Chlorphoryl $C^{18}H^{12},HCl$. S. 696. — Cumeschwefelsäure $C^{18}H^{12},2SO^3$. S. 696. — Mesitylen-Schwefelsäure $C^{18}H^{12},2SO^3$. S. 697.
Sauerstoffkern $C^{18}H^6O^6$ 698
Bergapten $C^{18}H^6O^6$? S. 698.
Bromkern $C^{18}Br^3H^9$ 699
Tribrommesitylen $C^{18}Br^3H^9$. S. 699.
Chlorkern $C^{18}Cl^2H^{10}$ 669
Oel aus Thymol $C^{18}Cl^2H^{10}$. S. 699.
Nitrokern $C^{18}XH^{11}$ 699
Nitrocume $C^{18}XH^{11}$. S. 699. — Nitromesitylen $C^{18}XH^{11}$. S. 700.
Nitrokern $C^{18}X^2H^{10}$ 700
Binitrocume $C^{18}X^2H^{10}$. S. 700. — Binitromesitylen $C^{18}X^2H^{10}$. S. 700.
Nitrokern $C^{18}X^3H^9$ 701
Trinitromesitylen $C^{18}X^3H^9$. S. 701.
Stickstoffkern $C^{18}NH^{11}$ 701
Cumidin $C^{18}NH^{11},H^2$. S. 701. — Parvolin $C^{18}NH^{11},H^2$. S. 705.
Sauerstoffstickstoffkern $C^{18}N^2H^6O^4$ 705
Säure aus Naphtylamin $C^{18}N^2H^6O^4,O^4$. S. 705.
Nitrostickstoffkern $C^{18}NXH^{10}$ 705
Nitrocumidin $C^{18}NXH^{10},H^2$. S. 706. Nitromesidin $C^{18}NXH^{10},H^2$. S. 707.
Gepaarte Verbindung, einen von 2 At. $C^{18}NH^{11}$ abgeleiteten Kern enthaltend 708
Cyancumidin $C^{37}Cy^2Ad^2H^{20},H^2$. S. 708.

Stammkern $C^{18}H^{14}$ 709
Sauerstoffkern $C^{18}H^{10}O^4$.
Veratrumsäure $C^{18}H^{10}O^4,O^4$. S. 709. — Veratrumvinester $C^4H^5O,C^{18}H^9O^7$. S. 710.
Sauerstoffnitrokern $C^{18}XH^9O^4$ 711
Nitroveratrumsäure $C^{18}XH^9O^4,O^4$. S. 711. — (*Nachtrag.* Veratrol $C^{16}H^{10}O^2,O^2$. S. 711.) — Binitroveratrol $C^{16}H^{10}O^2,O^4$. S. 712. — Bibromveratrol $C^{16}Br^2H^8O^4$. S. 712.
Sauerstoffamidkern $C^{18}AdH^7O^6$ 712
Tyrosin $C^{18}AdH^6O^6,H^2$. S. 712. — Tyrosinschwefelsäure. S 717.
Sauerstoffnitroamidkern $C^{18}AdXH^6O^6$ 717
Nitrotyrosin $C^{18}AdXH^6O^6,H^2$. S. 717.
Sticktoffkern $C^{18}N^4H^{10}$ 718
Hydrocyanaldin $C^{18}N^4H^{10},H^2$. S. 718.

Stammkern $C^{18}H^{16}$ 719
Campholene $C^{18}H^{16}$. S. 719.
Sauerstoffkern $C^{18}H^{10},O^6$ 720
Apoglucinsäure $C^{18}H^{10}O^6,O^4$. S. 720.

Seite.

Stammkern $C^{18}H^{18}$ 721

Gone $C^{18}H^{18}$. S. 721. — Naphten $C^{18}H^{18}$. S. 722. — Zweifach-Chlorgone $C^{18}H^{18},Cl^2$. S. 722. — Pelargonsäure $C^{18}H^{18},O^4$. S. 723. — Stickoxyd-Pelargonsäure $C^{18}H^{18}O^4,2NO^2$. S. 725. — Pelargonvinester $C^4H^5O,C^{18}H^{17}O^3$. S. 726. — Pelargonsäure-Anhydrid $C^{18}H^{17}O^3,C^{18}H^{17}O^3$. S 726. — Benzoe-Pelargonsäure-Anhydrid $C^{14}H^5O^3,C^{18}H^{17}O^3$. S. 727. — Pelargon $C^{18}H^{18}O^2,C^{16}H^{16}$. S. 727.

Sauerstoffkern $C^{18}H^{16}O^2$ 727

Lepargylsäure $C^{18}H^{16}O^2,O^6$. S. 729.

Sauerstoffkern $C^{18}H^{14}O^4$ 729

Crotonol $C^{18}H^{14}O^4$. S 729. — Lepargylsäurevinester $2C^4H^5O,C^{18}H^{14}O^6$. S. 730.

Chlorkern $C^{18}ClH^{17}$ 731

Chlorpelargyl $C^{18}ClH^{17},O^2$. S. 730.

Stickstoffkern $C^{18}N^2H^{16}$ 731

Acetonin $C^{18}N^2H^{16},H^2$. S. 731. — Thiacetonin $C^{18}H^{19}NS^4$. S. 732. — Carbothiacetonin $C^{20}H^{18}N^2S^4$. S. 732.

Stammkern $C^{18}H^{20}$, Sauerstoffschwefligkern $C^{18}2(SO^2)H^{16}O^2$ 732

Campherschwefelsäure $C^{18}2(SO^2)H^{16}O^2,O^6$? S. 732.

Verbindungen, 14 At. Kohlenstoff haltend.

Stammkern $C^{14}H^4$.

Nitrokern $C^{14}X^2H^2$.

Chrysamminsäure.

$$C^{14}H^2N^2O^{12} = C^{14}H^2X^2,O^4.$$

BRACONNOT. *Ann. Chim.* 68, 28.
CHEVREUL. *Ann. Chim.* 73, 46; auch *Gilb.* 44, 159.
LIEBIG. *Schw.* 49, 387; *Pogg.* 13, 205.
BOUTIN. *J. Pharm.* 26, 184; auch *N. Br. Arch.* 23, 294.
SCHUNCK. *Ann. Pharm.* 39, 1; 65, 234.
ROBIQUET. *N. J. Pharm.* 10, 178.
MULDER. *Scheik. Onderz.* 4, 516; 5, 173. Ausz. *J. pr. Chem.* 42, 250; 48, 1.

Von χρυσός und ἄμμος (Sand).

Aloesäure, *Aloetinsäure*, *künstliches Aloebitter*, *Acide aloetique*, *Acide polychromatique.*

Bildung. Beim Einwirken von erhitzter Salpetersäure auf Aloin. STENHOUSE (*Ann. Pharm.* 77, 208).

Darstellung. Man erhitzt in einem geräumigen Kolben gelinde 1 Th. Aloe mit 8 Th. starker Salpetersäure, bis Gasentwicklung beginnt. Hierbei soll sich nach BOUTIN ein eigenthümlicher Stoff entwickeln, welchen Er *Cyanil* nennt, der aber nach ROBIQUET ein Gemenge von Blausäure und Ameisensäure in wechselnden Verhältnissen ist. Die vom Feuer genommene Flüssigkeit kommt in heftiges Aufkochen; wenn die Gasentwicklung beendigt ist, bringt man das Gemisch in eine Retorte und destillirt die Salpetersäure ab, setzt nachher noch 3 bis 4 Th. starke Salpetersäure zu und destillirt wieder ab, fügt zu der rückständigen Flüssigkeit Wasser, bis dadurch kein Niederschlag mehr entsteht, und wäscht den aus kleinen glänzenden Schuppen bestehenden Niederschlag mit kaltem Wasser, bis sich dieses nicht mehr gelb, sondern schwach purpurroth färbt. Die so erhaltene, noch Aloetinsäure haltende Chrysamminsäure wird mit wässrigem kohlensauren Kali zusammengerieben, die unter Entwicklung von Kohlensäure entstandene gallertartige Masse mit kaltem Wasser gewaschen, bis alles kohlensaure Kali entfernt ist, in kochendem Wasser gelöst und die Lösung filtrirt; beim Erkalten scheidet sich das reine Kalisalz in goldgelben Blättchen ab. Diese werden in kochendem Wasser gelöst, durch Salpetersäure zersetzt und die als gelbes Pulver ausgeschiedene Chrysam-

minsäure mit kaltem Wasser gewaschen, bis alle Salpetersäure entfernt ist und das Wasser nicht mehr gelb, sondern hell purpurroth gefärbt wird. — Bei der Behandlung der Chrysamminsäure mit kohlensaurem Kali ist ein Ueberschuss des letztern möglichst zu vermeiden, weil dadurch eine Zersetzung und rothe Färbung der Säure (von eingemengter Aloeresinsäure?) bewirkt wird. Dasselbe tritt ein, wenn die Säure, wie SCHUNCK vorschreibt, mit kohlensaurem Kali gekocht wird. MULDER.

Eigenschaften. Gelbes, oft hellgelbes oder grüngelbes Pulver. Aus kleinen glänzenden Schuppen bestehend. SCHUNCK. BOUTINS *acide polychromatique* war dunkelrothbraun. Durch beigemengte Aloëtinsäure oder Aloeresinsäure wird die Chrysamminsäure pomeranzenfarbig. Durch Kochen mit Schwefelsäure wird sie in eine grüne Modification umgewandelt. MULDER. — Die Säure schmilzt, langsam an der Luft erhitzt, unter starker Gasentwicklung und Verbreitung eines geringen grünlichen Dampfes zur braunen Flüssigkeit. SCHUNCK. Sie schmilzt beim Erwärmen und gibt gelbe Dämpfe. MULDER. — Schmeckt sehr bitter und zusammenziehend; röthet Lackmus. BRACONNOT, BOUTIN, SCHUNCK.

	Berechnung.		BOUTIN.	SCHUNCK.	MULDER. a.	MULDER. b.
14 C	84	40,00	39,4	39,77	39,80	40,09
2 N	28	13,33	12,2	12,44	13,00	13,59
2 H	2	0,95	1,1	1,20	1,05	1,06
12 O	96	45,72	46,6	46,59	46,15	45,26
$C^{14}N^2H^2O^{12}$	210	100,00	100,0	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Beim Erhitzen in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre schmilzt die Säure unter starker Gasentwicklung, verpufft aber gleich darauf unter lebhafter Feuererscheinung; die Röhre wird ganz mit Rufs angefüllt und es entwickelt sich starker Geruch nach Blausäure und salpetriger Säure. SCHUNCK. — Sie verpufft bei raschem Erhitzen, BRACONNOT, CHEVREUL (zwischen 300 und 400°, BOUTIN); gibt Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickgas, ölerzeugendes Gas, Blausäure und Kohle, CHEVREUL, BOUTIN, gibt Geruch nach Ameisensäure, Blausäure und salpetriger Säure und viele Kohle, MULDER. — 2. An der Luft rasch erhitzt verpufft sie heftig und brennt mit leuchtender stark rufsender Flamme, sehr schwer verbrennliche Kohle lassend. SCHUNCK.

3. Trocknes *Chlor*gas wirkt in der Kälte auf die Säure nicht ein, beim Erwärmen entwickelt sich Salzsäure. SCHUNCK. — 4. Von starker, am besten rauchender *Salpetersäure* wird sie gelöst und beim Kochen langsam in Pikrinsäure verwandelt. — 5. Bei der Destillation mit *Chlorkalk* und Wasser entsteht Chlorpikrin. STENHOUSE. — 6. *Vitriolöl* ist in der Kälte ohne Einwirkung; beim Sieden entwickelt sich Untersalpetersäure, schweflige Säure, Kohlenoxyd und Kohlensäure, und es scheidet sich violettes Chryiodin aus. — 7. 3 oder 4 Th. verdünntes Vitriolöl lösen die Chrysamminsäure beim Kochen; aus der braunen Lösung fällt Wasser ein grünes Pulver (ROBIQUETS *Chrysammelid*), welches reine Chrysamminsäure ist, die nur einen andern Aggregatzustand angenommen hat, wie die von MULDER gefundene Zusammensetzung b. zeigt. Beim Kochen mit stark verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure wird die Chrysamminsäure nicht verändert.

8. Beim Kochen der Chrysamminsäure mit *Kali*lauge, kohlensaurem Kali, Baryt- oder Kalkwasser entsteht eine schwarzbraune Flüssigkeit, welche Chrysatrinsäure enthält. — 9. Durch *Hydrothionammoniak* wird sie schön violett, beim Erwärmen indigblau, indem sich Chrysindin-Ammoniumoxyd und Chrysindamid bildet. — 10. Wird in eine Auflösung von Chrysamminsäure in Ammoniak überschüssige *schweflige Säure* geleitet, so wird die Flüssigkeit braun, durch Salzsäure entsteht darin kein Niederschlag; wird ein Ueberschuss von schwefliger Säure vermieden, so wird die Flüssigkeit schön violett und Salzsäure fällt daraus eine braune Gallerte. Mulder. — 11. *Einfachchlorzinn* färbt die wässrige Säure nach einiger Zeit violett, beim Erwärmen indigblau.

Verbindungen. Die Chrysamminsäure löst sich wenig in kaltem Wasser (in 125 Th. Braconnot, in mehr als 800 Th. Liebig), mit hellrother Farbe, reichlicher in heifsem (in 850 Th. Wasser von 100°, Boutin) mit purpurrother Farbe; die Lösung wird durch Salpetersäure oder Salzsäure gelb gefärbt. — In Salpetersäure und andern Mineralsäuren ist sie etwas leichter löslich als in Wasser. Auch in Salzlösungen löst sie sich reichlicher als in kaltem Wasser. Mulder.

Die Chrysamminsäure hat zu Salzbasen eine ebenso grofse Affinität wie die Oxalsäure. — Die *chrysamminsauren Salze, Chrysammates,* sind alle gefärbt, krystallisiren meistens in kleinen Nadeln oder Schuppen und zeigen auf den Krystallflächen goldgrünen Metallglanz; die amorphen zeigen denselben Glanz, wenn sie mit einem harten Körper gerieben werden. Sie verpuffen heftig beim Erhitzen, doch weniger heftig als die pikrinsauren Salze. Sie sind sehr schwer löslich, selbst die der Alkalien. In essigsauren Salzen lösen sie sich leichter als in reinem Wasser, in der Wärme weniger als in der Kälte.

Chrysamminsaures Ammoniak scheint nicht zu existiren, da aus Chrysamminsäure und Ammoniak sogleich Chrysamminamid entsteht.

Chrysamminsaures Kali. — *Darstellung* s. VI, 1. — Krystallisirt aus heifser Lösung beim Erkalten in goldgrünen Blättchen mit dem schönsten Farbenspiel; bei raschem Erkalten scheidet es sich als amorphes rothes Pulver aus. Das Pulver lässt sich leicht auf Glas aufpoliren und zeigt dann sowohl bei durchfallendem, als bei auffallendem Lichte einen merkwürdigen Dichroismus: bei durchfallendem Lichte, polarisirt in der Richtung des Striches: fleischroth bis blutroth; senkrecht auf den Strich: karminroth bis kermesinroth; — bei auffallendem Lichte, polarisirt in der Richtung des Striches: stahlgrau in das Violette, bei gröfseren Einfallswinkeln violett bis dunkelindigblau; senkrecht auf den Strich: messinggelb, bei gröfsern Einfallswinkeln metallisch grün bis dunkel stahlblau. Brewster, Haidinger (*Wien. akad. Ber.* 8, 97). — Das Salz verliert im trocknen Luftstrom getrocknet, bei 120° 9,5 Proc. Wasser (3 At.; berechnet 9,8). Mulder.

			Schunck.	Mulder.
KO	47,2	19,02	17,88	18,9
14 C	84	33,84	34,55	34,1
H	1	0,40	0,95	0,8
2 N	28	11,28	10,69	11,2
11 O	88	35,28	36,43	35,0
$C^{14}HKN^2O^{12}$	248,2	100,00	100,00	100,0

Schunck berechnete aus seiner Analyse die Formel $KO,C^{15}N^2H^2O^{12}$, wobei Er den Wassergehalt übersah.

Verpufft beim Erhitzen und verbreitet denselben Geruch wie die Säure. — Löst sich wenig in kaltem Wasser (in 1250 Th. SCHUNCK), in kochendem Wasser ist es ziemlich leicht mit schön rother Farbe löslich.

Chrysamminsaures Natron. Die wässrige Säure gibt mit essigsaurem Natron sogleich eine rothe Gallerte, welche nach dem Waschen mit kaltem Wasser in kochendem Wasser gelöst, beim raschen Erkalten das Natronsalz als rothes, zuweilen grüngelbes Pulver absetzt; beim langsamen Erkalten erhält man es krystallisirt. — Verliert bei 155° 11,6 Proc. (3 At.) Wasser. MULDER. Löst sich in Wasser eben so schwer wie das Kalisalz.

		MULDER.
$C^{14}N^2HO^{11}$	76,2	76,11
NaO	12,2	11,97
3 HO	11,6	11,92
$C^{14}N^2HNaO^{12} + 3Aq$	100,0	100,00

Chrysamminsaurer Baryt. Man versetzt eine Lösung von Chlorbaryum tropfenweis mit einer kochenden wässrigen Lösung von chrysamminsaurem Kali. Schön zinnoberrother, schwerer Niederschlag. Erhält beim Reiben mit einem harten Körper gelben Goldglanz. In Wasser unlöslich. Verpufft beim Erhitzen. SCHUNCK, MULDER. Hält 13,9 Proc. (5 At.) Wasser, wovon bei 110° nur 3 At. entweichen; um es wasserfrei zu erhalten, muss es lange Zeit bei 154° getrocknet werden. MULDER.

		SCHUNCK.	MULDER bei 110°.
BaO	25,9	25,55	25,91
14 C	28,5	30,38	28,80
2 N	9,5	9,51	
3 H	1,0	1,24	1,41
13 O	35,1	33,32	
$C^{14}N^2HBaO^{12} + 2Aq$	100,0	100,00	

Chrysamminsaurer Strontian. Man tröpfelt eine Lösung von salpetersaurem Strontian in eine warme wässrige Lösung von Chrysamminsäure oder chrysamminsaurem Kali. Hellpurpurfarbig, leichter löslich als das Barytsalz. MULDER.

Chrysamminsaurer Kalk. Durch Zersetzung einer warmen Auflösung von chrysamminsaurem Kali mit Chlorcalcium oder durch Erwärmen von essigsaurem Kalk mit Chrysamminsäure. Dunkelrothes, etwas krystallisches Pulver. SCHUNCK, MULDER. — Lufttrocken verliert es bei 145° 20 Proc. Wasser (6 At.). MULDER.

		MULDER.
$C^{14}N^2HO^{11}$	71,1	70,4
CaO	9,9	9,4
6 HO	19,0	20,2
$C^{14}N^2HCaO^{12} + 6Aq$	100,0	100,0

Chrysamminsaure Bittererde. Wie das Barytsalz dargestellt. Hellrothes Pulver, in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich. Hält lufttrocken 19,6 Proc. Wasser, welche bei 154° entweichen. MULDER.

Chrysamminsaures Chromoxyd schmutzigbraun; schwer löslich. MULDER.

Chrysamminsaures Manganoxydul. Durch Zersetzung von essigsaurem Manganoxydul mit Chrysamminsäure. Schön roth; ziemlich leicht auflöslich. Hält lufttrocken 16 Proc. Wasser (5 At.), welche bei 145° entweichen. MULDER.

			MULDER.
$C^{14}N^2HO^{11}$	201	71,3	71,16
MnO	35,6	12,7	12,29
5 HO	45	16,0	16,65
$C^{14}N^2HMnO^{12} + 5 Aq$	281,6	100,0	100,00

Chrysamminsaures Zinkoxyd. Chrysamminsaures Kali gibt mit schwefelsaurem Zinkoxyd einen schön purpurrothen, sehr wenig löslichen Niederschlag. MULDER. Kleine dunkelrothe, goldglänzende Nadeln. SCHUNCK.

Chrysamminsaures Kadmiumoxyd. Wässrige Chrysamminsäure wird durch salpetersaures Kadmiumoxyd nicht gefällt. Chrysaminsaures Kali gibt mit salpetersaurem Kadmiumoxyd einen dunkelpurpurnen, in Wasser auflöslichen Niederschlag. MULDER.

Chrysamminsaures Bleioxyd. — a. *Einfach.* — Durch doppelte Zersetzung von chrysamminsaurem Kali mit einem löslichen Bleisalz (SCHUNCK) oder durch Behandeln von Bleizucker mit einer warmen Auflösung von Chrysamminsäure. MULDER. — Ziegelrothes Pulver. SCHUNCK. Unlöslich in Wasser. Verliert bei 155° 12,6 Proc. (5 At.) Wasser. MULDER.

			SCHUNCK.	MULDER bei 155°.
PbO	111,8	35,74	34,19	35,6
14 C	84	26,85	26,82	
2 N	28	8,95	8,40	
H	1	0,32	0,78	
11 O	88	28,14	29,81	
$C^{14}N^2HPbO^{12}$	248,8	100,00	100,00	

b. *Halb.* — Durch Eintröpfeln einer heifsen Lösung von chrysamminsaurem Kali in wässrige Lösung von Bleizucker. Dunkelrother Niederschlag, in der Wärme heller und körnig werdend. MULDER.

			MULDER bei 120°.
2 PbO	223,6	51,57	51,61
14 C	84	19,37	20,28
2 N	28	6,45	6,20
2 H	2	0,46	0,61
12 O	96	22,15	21,30
$C^{14}N^2HPbO^{12} + PbO,HO$	433,6	100,00	100,00

Chrysamminsaures Eisenoxydul und — *Eisenoxyd.* Durch doppelte Zersetzung erhalten. Dunkelviolett, in Wasser ziemlich leicht löslich. MULDER.

Chrysamminsaures Kali erzeugt in *Kobalt*salzen einen bräunlichgelben, schwer löslichen, in Nickelsalzen einen schön purpurfarbigen, schwer löslichen Niederschlag. MULDER.

Chrysamminsaures Kupferoxyd. Beim Einträufeln einer warmen Auflösung von chrysamminsaurem Kali in Kupfervitriollösung

wird ein dunkelrothes Pulver gefällt. SCHUNCK, MULDER. In heifsem Wasser leichter löslich als in kaltem; krystallisirt beim Erkalten der kochenden Lösung in dunkelpurpurrothen Nadeln mit gelbem Goldglanz. SCHUNCK. War das Kalisalz nicht rein von Aloetinsäure oder Aloeresinsäure, so läuft das Wasser beim Auswaschen violett gefärbt ab. MULDER.

			MULDER bei 120°.
$C^{14}N^2HO^{11}$	201	83,56	
CuO	39,8	16,44	16,45
$C^{14}N^2HCuO^{12}$	240,8	100,00	

Vierfach gewässertes chrysamminsaures Kupferoxyd. Man reibt reine Chrysamminsäure mit essigsaurem Kupferoxyd zusammen und digerirt einige Zeit bei 80°. Verliert bei 150° oder längere Zeit bei 100° getrocknet 13,4 Proc. Wasser. MULDER.

			MULDER.
$C^{14}N^2HCuO^{12}$	240,8	86,6	
4 HO	36	13,4	13,7
$C^{14}N^2HCuO^{12}+4Aq$	276,8	100,0	

Chrysamminsaures Quecksilberoxydul. Purpurroth, in Wasser wenig löslich.

Eine Lösung von chrysamminsaurem Kali wird durch Sublimatlösung nicht gefällt.

Chrysamminsaures Silberoxyd. Dunkelbraun, etwas krystallisch. Strich goldgelb. SCHUNCK. Dunkelviolette Krystallnadeln, in kaltem Wasser wenig, in heifsem leicht löslich. BOUTIN. Dunkelviolett; in Wasser fast unlöslich. MULDER.

Chrysamminsaures Goldoxyd. Wird durch chrysamminsaures Kali in Goldlösungen gefällt. Gelbbraun. In der Wärme ohne Farbenveränderung in Wasser löslich, in der Kälte fast unlöslich. MULDER.

Chrysamminsaures Platinoxyd. Gelb. Durch Einträufeln von Platinlösung in eine warme Auflösung von Chrysamminsäure oder durch doppelte Zersetzung von chrysamminsaurem Natron und Chlorplatin. MULDER.

In *Weingeist* und *Aether* löst sich die Chrysamminsäure leichter als in Wasser. SCHUNCK. Löst sich in 70 bis 80 Th. kaltem Weingeist von 36° B. BOUTIN.

Sie färbt Seide und Wolle sehr schön und dauerhaft corinth, violett oder blau, je nach der Beitze. BOUTIN.

Chrysamminamid.

$$C^{14}N^3H^4O^{11} = C^{14}HAdX^2O^2,HO.$$

SCHUNCK. *Ann. Pharm.* 39, 22; 65, 236.
ROBIQUET. *N. J. Pharm.* 10, 177.
MULDER. *Scheik.* 4, 486; 5, 184. Ausz. *J. pr. Chem.* 48, 5.

Chrysammid, *Chrysammamsäure.*

Darstellung. 1. Man leitet bei 100° trocknes Ammoniakgas über trockne Chrysamminsäure, die Säure wird unter Wasserverlust dunkelviolett. MULDER. 2. Man löst Chrysamminsäure in kochendem Ammoniak und lässt die dunkelpurpurne Lösung erkalten, wobei das

Chrysamminamid anschiefst. SCHUNCK. — Man behandelt Chrysamminsäure mit überschüssigem Ammoniak, wäscht die entstandene violettrothe Gallerte mit Wasser und trocknet bei 100°. MULDER. Wird Chrysamminsäure mit Ammoniak gekocht, so wird das entstandene Chrysamminamid durch Chrysatrinsäure verunreinigt. MULDER.

Eigenschaften. Grüne metallisch glänzende Nadeln, im durchfallenden Lichte röthlichbraun. SCHUNCK. Dunkelviolettes amorphes Pulver, krystallisirt aus der Lösung in heifsem Wasser in violett-gold grünen Blättchen. MULDER.

			SCHUNCK.	MULDER.
14 C	84	38,53	37,21	37,81
3 N	42	19,27	19,81	19,15
4 H	4	1,83	2,28	2,07
11 O	88	40,37	40,70	40,97
$C^{14}N^3H^4O^{11}$	218	100,00	100,00	100,00

Hiernach würde bei der Bildung des Chrysamminamids gegen die Regel nur 1 At. Wasser ausgeschieden werden: $C^{14}N^2H^2O^{12} + NH^3 = C^{14}N^3H^4O^{11} + HO$; MULDER fand, dass bei der Bereitung des Chrysamminamids nach 1. die Chrysamminsäure 4,4 Proc. Wasser verlor, die Berechnung verlangt 4,3 Proc. — SCHUNCK lässt unentschieden, ob seinem Chrysamminamid die Formel $C^{28}N^7H^{10}O^{21}$ oder $C^{30}N^7H^{10}O^{23}$ zukomme. Da das Chrysamminamid sich mit Basen verbindet, so glaubt MULDER, dass SCHUNCKS Präparat ammoniakhaltig gewesen ist.

Zersetzungen 1. Starke *Salzsäure* wirkt auf Chrysamminamid in der Kälte nicht, in der Wärme entsteht Salmiak und Chrysamminsäure. 2. Durch anhaltende Einwirkung von starker *Salpetersäure* in der Kälte oder durch Kochen der wässrigen Lösung mit Salpetersäure wird aus dem Chrysamminamid wieder Chrysamminsäure erhalten. SCHUNCK, MULDER. 3. Kaltes *Vitriolöl* löst das Chrysamminamid mit gelber Farbe; wird die Lösung sogleich mit vielem Wasser versetzt, so wird die Flüssigkeit schön violett und lässt die gröfste Menge des Chrysamminamids unverändert fallen. Wird die gelbe Lösung in Vitriolöl mit wenig Wasser vermischt und erhitzt, so entfärbt sie sich und scheidet Chrysamminsäure als grünlichgelbes Pulver aus. Nach längerer Einwirkung von Vitriolöl auf Chrysamminsäure wird durch Wasser die violette Farbe nicht wieder erzeugt; beim Erwärmen wird Chrysamminsäure ausgeschieden. MULDER.

Setzt man zu der wässrigen heifsen Lösung von Chrysamminamid Salzsäure oder Schwefelsäure, so krystallisiren nach SCHUNCK (*Ann. Pharm.* 66, 237) beim Erkalten dunkelolivengrüne Nadeln von *Amidochrysamminsäure* heraus, deren Zusammensetzung entweder $C^{14}H^4N^3O^{11}$ (also = Chrysamminamid) oder $C^{16}H^4N^3O^{12}$ sein soll.

	Berechnung I.			Berechnung II.		SCHUNCK.
14 C	84	38,53	15 C	90	38,74	38,72
4 H	4	1,83	4 H	4	1,72	1,88
3 N	42	19,27	3 N	42	18,27	18,26
11 O	88	40,37	12 O	96	41,27	41,14
$C^{14}N^3H^4O^{11}$ 218		100,00	$C^{15}N^3H^4O^{12}$	232	100,00	100,00

(Nach MULDER bestehen sie aus einem Gemenge von Chrysamminamid mit etwas Chrysamminsäure.) — Die Substanz löst sich in Wasser mit dunkler Purpurfarbe und wird von starken Säuren daraus wieder gefällt. Sie verbindet sich mit Salzbasen zu Salzen, welche denen der Chrysamminsäure sehr ähnlich sind, sich aber daran erkennen lassen, dass sie mit Aetzkali Ammoniak entwickeln. *Amidochrysamminsaures Kali,* durch Behandeln der Säure mit kaltem wässrigen kohlensauren Kali dargestellt, krystallisirt nach dem

Auswaschen des überschüssigen kohlensauren Kalis und Krystallisiren aus kochendem Wasser in kleinen Nadeln, welche den metallisch grünen Schein des chrysamminsauren Kalis besitzen. *Amidochrysamminsaurer Baryt* scheidet sich bei längerem Kochen eine Lösung von Chrysamminamid mit Chlorbaryum als dunkelrothes krystallisches Pulver aus, und wird sogleich niedergeschlagen, wenn die Lösung von Chrysamminamid und Chlorbaryum mit Ammoniak versetzt wird.

			SCHUNCK.
14 O	84	28,53	29,93
4 H	4	1,36	1,77
3 N	42	14,29	
11 O	88	30,05	
BaO	76,6	25,77	25,11
$C^{14}H^4N^3O^{11}$,BaO	294,6	100,00	

Nach MULDER ist der beim Kochen von Chrysamminamid mit Chlorbaryum entstandene Niederschlag chrysamminsaurer Baryt und in der Flüssigkeit findet sich, wie auch SCHUNCK gefunden hat, Salmiak; wird zu einer Lösung von Chrysamminamid und Chlorbaryum Ammoniak gesetzt, so scheidet sich Chrysamminamid-Baryt aus.

4. Concentrirte *Kalilauge* entwickelt aus Chrysamminamid bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak. MULDER. Beim Kochen der wässrigen Lösung des Chrysamminamids mit Kali, Baryt oder Kalk entweicht Ammoniak und die Flüssigkeit wird braun, indem die Zersetzungsproducte der Chrysamminsäure entstehen. SCHUNCK, MULDER.

Verbindungen. Das Chrysamminamid löst sich leicht in Wasser mit violetter Farbe. Es verbindet sich mit Salzbasen; die Verbindungen mit *Natron*, *Baryt*, *Kalk*, *Manganoxydul*, *Zinkoxyd*, *Kupferoxyd*, *Silberoxyd* sind löslich in Wasser.

Chrysamminamid-Bleioxyd entsteht beim Vermischen von Bleizuckerlösung mit einer warmen wässrigen Lösung von Chrysamminamid, welche durch anhaltendes Kochen von Ammoniak befreit ist; ist in Wasser fast unlöslich. MULDER.

			MULDER bei 100°.
14 C	84	17,9	18,25
3 N	42	8,9	
7 H	7	1,4	1,56
14 O	112	24,1	
2 PbO	223,6	47,7	46,42
$C^{14}N^3H^3O^{10}$,2PbO + 4HO	468,6	100,0	

Entwickelt beim Erhitzen über 100° Ammoniak und gibt ein Gemenge von Chrysamminsäure und Bleioxyd. MULDER.

In *Weingeist* und *Aether* ist das Chrysamminamid leichter löslich als in Wasser. MULDER.

Anhang zu Chrysamminsäure.

Aloeresinsäure. $C^{14}NH^3O^{12}$.

E. SCHUNCK. *Ann. Pharm.* 39, 24.
G. J. MULDER. *Scheik.* 5, 188. *J. pr. Chem.* 48, 14.

Bildung. Bei kurzer Behandlung von Aloe mit Salpetersäure. (Bei längerer Einwirkung entsteht bloſs Aloetinsäure und Chrysamminsäure.)

Darstellung. 1. Die weingeistige Mutterlauge von der Darstellung der Aloetinsäure ($C^{14}X^2H^4O^4$) wird mit Kreide neutralisirt und die vom Niederschlag (oxalsauren Kalk u. a. haltend) filtrirte Flüssigkeit mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag in Wasser vertheilt und durch Hydrothion zersetzt; die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit gibt beim Abdampfen Aloeresinsäure. MULDER. 2. Die rohe Chrysamminsäure wird mit kohlensaurem Kali gekocht, die vom chrysamminsauren Kali abfiltrirte Flüssigkeit mit Chlorbaryum gefällt und der Niederschlag durch Salpetersäure zersetzt. SCHUNCK.

Eigenschaften. Braune amorphe Masse. MULDER. — Geht durch Kochen mit Salpetersäure zuerst in Aloetinsäure, dann in Chrysamminsäure über. — Bildet mit Kali, Natron, Baryt, Kalk braune lösliche, nicht krystallisirbare, mit Bleioxyd und Silberoxyd unlösliche Salze. MULDER. — Die auf die oben angegebene Weise bereitete Bleiverbindung hielt bei einer Bereitung 63,0 Bleioxyd (5 At.), bei einer andern 58,24 Proc. (3 At.). Die letztere Verbindung ging beim Kochen mit Wasser in die erste über. Die mit dem Bleioxyd verbundene organische Substanz enthielt nach 3 Analysen im Mittel:

	Berechnung.	VLAANDEREN.
14 C	42,7	42,60
N	7,1	7,40
3 H	1,5	2,17
12 O	48,7	47,83
	100,0	100,00

Chrysatrinsäure.

SCHUNCK. *Ann. Pharm.* 55, 240.
MULDER. *Scheik.* 5, 194; Ausz. *J. pr. Chem.* 48, 16.

Entsteht beim Einwirken von Alkalien, Aetzbaryt oder Kalk, auf Chrysamminsäure. Wurde von SCHUNCK (*Ann. Pharm.* 65, 234) für Aloeresinsäure gehalten.

Beim Erwärmen mit Kalilauge wird Chrysamminsäure zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit aufgelöst, aus welcher durch Essigsäure Kohlensäure und Ameisensäure ausgetrieben, aber nichts gefällt wird. Bei Anwendung von starker Kalilauge wird Ammoniak entwickelt und auf Zusatz von einer Säure entweicht Blausäure(?). — Wird Chrysamminsäure mit mäfsig starker Kalilauge erwärmt, bis Alles gelöst ist, die Lösung mit überschüssiger Essigsäure versetzt und erwärmt, so wird in der erkalteten Flüssigkeit durch Bleizuckerlösung chrysatrinsaures Bleioxyd als brauner Niederschlag gefällt. MULDER.

			ROST VAN TONNINGEN bei 150°.
4 PbO	447,2	58,90	58,71
24 C	144	18,96	19,08
3 N	42	5,53	5,51
6 H	6	0,79	0,78
15 O	120	15,82	15,92
	759,2	100,00	100,00

Bei einer andern Bereitung wurde nur 55,03 Proc. Bleioxyd erhalten; die damit verbundene organische Substanz hatte aber dieselbe Zusammensetzung. MULDER.

Nach SCHUNCK wird die Lösung von Chrysamminsäure in Kali durch Säuren gefällt; den braunen Niederschlag nennt Er Aloeresinsäure. Fällt man die Lösung durch Chlorbaryum und behandelt den ausgewaschenen Niederschlag mit wenig Schwefelsäure, so erhält man eine Baryt haltende Flüssigkeit, welche beim Abdampfen einen Rückstand von feinen Blättchen liefert, welche halten:

			Schunck.
BaO	76,6	30,27	30,80
12 C	72	28,47	28,03
2 N	28	11,22	
4 H	4	1,58	1,82
9 O	72	28,46	
	252,6	100,00	

Chryiodin.

Mulder. *Scheik.* 5, 209; Ausz. *J. pr. Chem.* 48, 19.

Chrysamminsäure wird beim Kochen mit Vitriolöl unter sehr heftiger Entwicklung von Untersalpetersäure, schwefliger Säure, Kohlenoxyd und Kohlensäure in eine dunkelviolette Substanz verwandelt, welche Mulder Chryiodin nennt.

	Berechnung.	Mulder.
56 C	55,1	55,50
3 N	6,9	6,35
8 H	1,3	1,90
28 O	36,7	36,25
$C^{56}N^3H^8O^{28}$	100,0	100,00

Chryiodin mit starker Salpetersäure erwärmt, gibt reichliche Untersalpetersäuredämpfe und eine rothe Lösung, welche keine Chrysamminsäure hält. Es löst sich in verdünnter Kalilauge mit schön violetter Farbe, durch Salzsäure wird es als violette Gallerte wieder ausgeschieden.

In Ammoniak löst sich das Chryiodin nur theilweise; der nicht gelöste Theil bildet nach dem Waschen mit Wasser eine blaue Gallerte von *Chryiodamid.*

	Berechnung.	Rost van Tonningen bei 120°.
28 C	52,4	52,45
3 N	13,0	14,03
8 H	2,5	2,81
13 O	32,1	30,71
$C^{28}N^3H^8O^{13}$	100,0	100,00

Der in Ammoniak gelöste Theil gibt beim Eindampfen indigblaues, in reinem Wasser unlösliches *Chryiod-Ammoniumoxyd.*

	Berechnung.	Mulder bei 120°.
28 C	49,8	50,1
4 N	16,5	16,4
10 H	2,9	3,2
13 O	30,8	30,3
$C^{28}N^4H^{10}O^{13}$	100,0	100,0

Dieses löst sich leicht unter Ammoniakentwicklung in Kalilauge mit violetter Farbe. Die Lösung wird durch Salzsäure gefällt. Beim Erwärmen mit Salzsäure gibt es Ammoniak ab und nimmt in der warmen Lösung eine hellviolette Farbe an.

Hydrochrysammid.

E. Schunck. *Ann. Pharm.* 65, 241.

Entsteht durch Einwirkung reducirender Mittel auf Chrysamminsäure oder Aloetinsäure.

1. Man trägt Chrysamminsäure in eine kochende Lösung von Schwefelkalium, die überschüssiges Kali enthält. Sie löst sich mit satt blauer Farbe und beim Erkalten scheiden sich viele Krystallnadeln aus, welche aus kochender Kalilauge umkrystallisirt, gewaschen und getrocknet werden.

2. Man kocht Chrysamminsäure mit wässriger Lösung von Einfach-Chlorzinn; diese färbt sich sogleich blau, nach Entfernen der überschüssigen Säure und des Zinnsalzes und Auflösen des Rückstandes in kochender Kalilauge krystallisirt das Hydrochrysammid beim Erkalten heraus, lässt sich aber schwierig frei von Zinnoxyd erhalten.

Indigblaue, fast schwarze Nadeln, im reflectirten Lichte kupferroth, metallglänzend. — Gibt beim Erhitzen in der Röhre violette Dämpfe, die an den kalten Stellen blaue Krystalle absetzen; der gröfsere Theil der Substanz wird aber hierbei unter Ammoniakentwicklung zersetzt.

			Schunck.
14 C	84	50,60	50,64
2 N	28	16,86	15,32
6 H	6	3,61	3,52
6 O	48	28,93	30,52
$C^{14}N^2H^6O^6$	166	100,00	100,00

[Hiernach ist die Substanz isomer mit dem Nitrobenzamid $= C^{14}XAdH^2,O^2$; da sie sich aber beim Erhitzen ohne Verpuffung zersetzt, so scheint sie keine Untersalpetersäure zu enthalten und ist vielleicht $C^{14}Ad^2H^2O^6$ ($= C^{14}Ad^2H^2O^4, O^2$?) L.]

Zersetzt sich beim Erhitzen auf Platinblech ohne Verpuffung. — Entwickelt beim Kochen mit Salpetersäure viele rothe Dämpfe und gibt eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche keine Chrysamminsäure hält. — Wird, in Wasser vertheilt, beim Hindurchleiten von Chlor allmälig zersetzt und aufgelöst.

Löst sich nicht in Wasser; ist in Vitriolöl mit brauner Farbe löslich; daraus durch Wasser in kleinen Flocken fällbar. Löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit indigblauer Farbe und wird durch Säuren daraus in blauen Flocken gefällt.

Löst sich wenig in kochendem *Weingeist* mit schwachblauer Farbe. —

Mulder (*Scheik.* 5, 208) erwärmte Chrysamminsäure mit Ammoniak und leitete Hydrothion in die warme Flüssigkeit. So erhielt er eine blaue Flüssigkeit und einen blauen Körper, welcher ungelöst blieb und den Mulder *Chrysindin-Ammoniumoxyd* nennnt.

Die blaue Flüssigkeit liefs beim Abdampfen einen blauen Rückstand, von Mulder *Chrysindamid* genannt. Beide enthielten eingemengten Schwefel und bestanden im Uebrigen aus:

Chrysindin-Ammoniumoxyd.			*Chrysindamid.*		
	Berechnung.	Mulder.		Berechnung.	
28 C	48,0	47,5	28 C	43,0	43,4
5 N	20,0	20,1	5 N	17,9	17,5
8 H	2,3	2,5	9 H	2,4	2,7
13 O	29,7	29,9	18 O	36,7	36,4
$C^{28}N^5H^8O^{13}$	100,0	100,0		100,0	100,0

Beim Kochen von Chrysamminsäure oder Aloetinsäure mit überschüssigem wässrigen Einfach-Chlorzinn erhielt Mulder (*Scheik.* 5, 181; *J. pr. Chem.* 48, 12) ein schwarzviolettes Pulver — *hydroaloetinsaures Zinnoxyd.*

		Mulder.
3 SnO^2	52,4	52,0
14 C	19,5	19,3
2 N	6,6	6,4
4 H	0,9	1,1
11 O	20,6	21,2
	100,0	100,0

Wird mit Kalilauge übergossen unter Ammoniakentwicklung schön blau; scheidet beim Erhitzen mit Salpetersäure Zinnoxyd aus und gibt unter Entwicklung salpetriger Dämpfe eine rothe Lösung. Dabei bildet sich zuerst Aloetinsäure, dann Chrysamminsäure. MULDER.

Benzen-Reihe.

A. Stammreihe.

Stammkern $C^{14}H^6$.

Benzalkohol.

$$C^{14}H^8O^2 = C^{14}H^6,H^2O^2.$$

CANNIZARO (1853). *Ann. Pharm.* 88, 129; ferner briefliche Mittheilung vom 6. April 1854.

Bildung und Darstellung. Man vermischt eine Lösung von 1 Vol. völlig gereinigtem Bittermandelöl in 3 Vol. Weingeist mit 5 bis 6 Vol. einer gesättigten weingeistigen Kalilösung; die Mischung erwärmt sich und verwandelt sich in einen Krystallbrei von benzoesaurem Kali, getränkt mit weingeistigem Kali und Benzalkohol. Man fügt so viel heifses Wasser zu, als das benzoesaure Kali zur Lösung bedarf, destillirt den Weingeist ab und setzt zum Rückstand Wasser bis zu eintretender Trübung, schüttelt die Flüssigkeit mit Aether, welcher den Benzalkohol aufnimmt, verjagt aus der ätherischen Lösung im Wasserbade den Aether, unterwirft den braunen öligen Rückstand der Destillation und rectificirt das durch geschmolzenes Kalihydrat entwässerte Destillat.

Eigenschaften. Farbloses Oel von schwachem angenehmen Geruch. Stark lichtbrechend. Schwerer als Wasser. Siedet bei 204°.

Zersetzungen. 1. Der Dampf durch eine glühende mit Platinschwamm gefüllte Röhre geleitet, gibt ein auf dem Wasser schwimmendes Oel, welches ein Gemenge von Benzin, einem flüchtigen festen Körper und anderer nicht näher untersuchter Körper ist. (Briefliche Mittheilung.) — 2. Eine Lösung von Benzalkohol in Schwefelkohlenstoff gibt mit Iodphosphor eine die Augen stark reizende Flüssigkeit, welche Iodwasserstoffbenzen zu sein scheint, mit gröfseren Mengen Iodphosphor eine krystallische Verbindung $C^{14}H^8O^3$. CANNIZARO fand 72,36 Proc. C. und 6,53 Proc. H, die Formel verlangt 72,41 Proc. C und 6,89 Proc. H. — 3. Beim Erwärmen von Benzalkohol mit 2 oder 3 Vol. conc. *Salpetersäure* findet eine heftige Einwirkung statt, die nach dem Entfernen vom Feuer fortdauert; es entsteht Bittermandelöl, welches sich auf die Oberfläche der Flüssigkeit erhebt. — 4. Wässrige *Chromsäure* verwandelt den Benzalkohol in Benzoesäure. — 5. *Vitriolöl* erzeugt ein in Wasser, Weingeist und Aether unlösliches Harz, wenig löslich in Nordhäuser Vitriolöl, sich in heifsem Wasser

etwas erweichend. — 6. Beim Erwärmen mit wasserfreier *Phosphorsäure* oder mit *Chlorzink* entsteht ein dem von Vitriolöl erzeugten ähnliches Harz.

7. Wird 1 Vol. Benzalkohol mit 4 oder 5 Vol. einer gesättigten weingeistigen Kalilösung in einem Apparat destillirt, in welchen die weniger flüchtigen Producte wieder zurückfliefsen können, so geht, wenn das Gemisch fest geworden ist, eine leicht bewegliche Flüssigkeit über, welche leichter als Wasser ist, dem Benzin ähnlich riecht und ein Gemenge von unverändertem Benzalkohol und einem flüssigen, bei 114° siedenden Kohlenwasserssoff ist, und den Geruch und die Zusammensetzung des Toluols hat. — Cannizaro bemerkt, dass dieses Oel sich zu der Benzenreihe verhält, wie das Sumpfgas zur Formereihe. Wenn die von Ihm vermuthete Identität mit dem Toluol festgestellt wird, so müsste dieses im System seine Stelle in der Benzenreihe erhalten. $C^{14}H^8 = C^{14}H^6,H^2$.

Verbindungen. Der Benzalkohol mischt sich in jedem Verhältniss mit *Schwefelkohlenstoff*, *Weingeist*, *Aether* und *Essigsäure*.

Bittermandelöl.

$$C^{14}H^6O^2 = C^{14}H^6,O^2.$$

Martrès. *J. Pharm.* 5, 289.
A. Vogel. *Schw.* 20, 66; 32, 119.
Schrader. *Berl. Jahrb.* 1826, 2, 43.
Robiquet. *Ann. Chim. Phys.* 15, 29. — *J. Pharm.* 8, 295; auch *Ann. Chim. Phys.* 21, 250.
Stange. *Repert.* 14, 329 u. 361; 16, 80.
Robiquet u. Boutron Charlard. *Ann. Chim. Phys.* 44, 352; auch *Pogg.* 20, 494.
Wöhler u. Liebig. *Ann. Pharm.* 22, 1; auch *Pogg.* 26, 328.
Winckler. *Repert.* 53, 289; 92, 328. — *Jahrb. pr. Pharm.* 22, 89.
Laurent. *Ann. Chim. Phys.* 62, 25; 65, 192; 66, 181; 69, 397. — *N. Ann. Chim. Phys.* 1, 292; 36, 342. — *Inst.* 1840, 362. — *Rev. scient.* 18, 200.
Zinin. *Ann. Pharm.* 34, 188.
Rochleder. *Ann. Pharm.* 37, 346.
Völkel. *Pogg.* 62, 444.
Lepage. *J. Chim. med.* 24, 365; Ausz. *N. J. Pharm.* 15, 40. — *N. J. Pharm.* 15, 274.
Gregory. *Ann. Pharm.* 54, 372.
Quadrat. *Ann. Pharm.* 71, 13.
Bertagnini. *Ann. Pharm.* 79, 259; 85, 183.

Benzaldid, *Kirschlorbeeröl*, *Pfirsichblätteröl*, *Traubenkirschenöl*, *Benzoylwasserstoff*, *Pikramyloxyd*, *Essence d'amandes amères*, *Hydrure de benzoïle*, *Oxyde de picramyle*.

Martrès (1803), Vogel und Schrader fanden, dass sich aus den bittern Mandeln aufser fettem Oel und Blausäure noch ein eigenthümliches flüchtiges Oel darstellen lässt; Stange erkannte die aus dem Bittermandelöl erzeugte krystallisirte Säure als Benzoesäure; Robiquet, Wöhler u. Liebig zeigten die Bildungsweise des Bittermandelöls, Wöhler u. Liebig lehrten 1832 die Eigenschaften und Zusammensetzung des Bittermandelöls kennen.

Die Amygdalin haltenden Theile der Pomaceen, Amygdaleen und strauchartigen Spiräen liefern mit kaltem Wasser übergossen und nach einiger Zeit destillirt, Bittermandelöl und Blausäure. (Vergl. IV, 310; ferner Wicke *Ann. Pharm.* 79, 79; 81, 241; 83, 176.) — Das Bittermandelöl ist in den trocknen Pflanzentheilen nicht schon vorhanden, denn das aus trocknen bittern Mandeln ausgepresste Oel hat weder Geruch noch Geschmack, Martrès, Robiquet; und durch Aether oder Weingeist wird kein Bittermandelöl ausgezogen aus

trocknen zerstofsenen bittern Mandeln, ROBIQUET u. BOUTRON CHARLARD, aus trocknen Kirschlorbeerblättern, WINCKLER, LEPAGE, aus der Rinde von *Prunus padus*, WINCKLER; Kirschlorbeerblätter mit kochendem Wasser übergossen und destillirt, liefern kein oder nur sehr wenig Bittermandelöl, WINCKLER, LEPAGE. — Frische Kirschlorbeerblätter halten eine dem Wassergehalt entsprechende geringe Menge Bittermandelöl und Blausäure, durch Aether ausziehbar, WINCKLER, LEPAGE; ebenso die Blätter von *Prunus padus* und *Amygdalus persica*. WINCKLER.

Bildung. 1. Beim Erwärmen von Benzalkohol mit concentrirter Salpetersäure. CANNIZARO (*Ann. Pharm.* 88, 180). — 2. Beim Einwirken von Wasserstoffkupfer auf Chlorbenzoyl. CHIOZZA (*Compt. rend.* 36, 631). Das bei der trocknen Destillation des Zuckers erhaltene Furfurol enthält, dem Geruch nach, Spuren von Bittermandelöl. VÖLKEL (*Ann. Pharm.* 85, 68). LG. — 3. Bei der trocknen Destillation des Zuckers. VÖLKEL (*Ann. Pharm.* 85, 68). — 4. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Zimmtöl. MULDER (*J. pr. Chem.* 18, 385). Beim Erhitzen von Zimmtsäure mit Salpetersäure oder Bleihyperoxyd. DUMAS u. PELIGOT, MULDER, MITSCHERLICH. — 5. Beim Kochen von Styracin oder Styron mit Schwefelsäure und Braunstein, TOEL (*Ann. Pharm.* 70, 5); von Styracin mit wässriger Chromsäure, SIMON (*Ann. Pharm.* 31, 265). — 6. Beim Erhitzen von Stilben mit wässriger Chromsäure. LAURENT. — 7. Beim Kochen von Proteinstoffen mit wässriger Chromsäure oder mit Schwefelsäure und Braunstein. GUCKELBERGER (*Ann. Pharm.* 64, 39), KELLER (*Ann. Pharm.* 72, 26). — 8. Bei der Zersetzung der Mandelsäure. — 9. Bei der Zersetzung des Amygdalins.

Darstellung. Bittere Mandeln durch kaltes Auspressen vom fetten Oel befreit, werden mit Wasser zum dünnen Brei angerührt, 12 bis 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur (bei 30 bis 40°, BOLLE *N. Br. Arch.* 37, 30), stehen gelassen und darauf mit Wasser destillirt. — Beim Destilliren über freiem Feuer findet leicht Uebersteigen der Masse statt, namentlich beim Beginnen des Siedens, wo das Emulsin coagulirt und um die Dampfblasen kapselförmige Hüllen bildet. Man muss daher einen geräumigen Apparat anwenden und anfangs bei gelindem Feuer destilliren oder durch Umrühren die Blasen zerstören. HAENLE schüttet die zu Brei angerührte Mandelkleie nach der Maceration in das in der Blase schon kochende Wasser (*Repert.* 18, 383). — Am sichersten verhindert man sowohl Uebersteigen als Anbrennen der Masse durch Dampfdestillation, indem man entweder die Mandelkleie (nach HEUSSLER mit Strohhäcksel gemengt, *Jahrb. pr. Pharm.* 7, 367) auf einem Tuche auf dem ebenen siebförmigen Boden der Destillirblase bringt und Wasserdampf hindurchströmen lässt, oder indem man auf den Boden einer einfachen Blase eine mehrere Zoll hohe Schicht groben Sandes bringt, dessen Zwischenraum mit Wasser angefüllt worden, VELING, oder indem man auf dem Boden der Blase eine einige Finger hohe Schicht Stroh mit einem groben Tuche und mit Wasser bedeckt und die Mandelkleie darauf giefst, MOHR. — Man kann auch die durch 24stündige Maceration der Mandeln erhaltene Flüssigkeit durch ein Tuch seihen, den Rückstand auspressen, nochmals mit Wasser anrühren, durchseihen und die so von dem gröfsten Theile der festen Masse befreite Flüssigkeit der Destillation unterwerfen. WÖHLER (*Handwörterbuch* 1, 747).

Das übergegangene schwere Oel hält Blausäure und Zersetzungsproducte (besteht nach HENRY u. PLISSON aus: 74,40 Proc. C., 5,84 Proc. H, 5,97 Proc. N und 11,79 Proc. O. *J. Pharm.* 14, 451) und muss daher gereinigt werden. Dies geschieht: a. durch wiederholtes Schütteln mit Kalilauge (1 Th. Kalihydrat auf 1 Th. Wasser), A. VOGEL, SCHRADER, oder mit Eisenoxydul- oder Eisenoxydoxydulhydrat (erhalten durch

Mischen von wässrigem Eisenvitriol oder Einfachchloreisen mit Kali oder Kalkhydrat, SCHRADER, WÖHLER u. LIEBIG, WINCKLER), oder mit Wasser und wenig Quecksilberoxyd, v. ITTNER, und Abdestilliren. — b. Man schüttelt das rohe Oel mit dem 3- bis 4-fachen Volum einer wässrigen Lösung von zweifachschwefligsaurem Natron, von 27° B., sammelt nach einigen Stunden die erhaltene Krystallmasse auf einem Filter, lässt auf einem porösen Stein trocknen, wäscht mit kaltem Weingeist, löst in möglichst wenig kaltem Wasser und zersetzt die Lösung durch kohlensaures Natron. Das Oel sammelt sich auf der Flüssigkeit, wird decanthirt und mit Chlorcalcium destillirt. BERTAGNINI.

Ein durch Anbrennen der Kleie gelb gefärbt erhaltenes Oel wurde in 5 Monaten schwarzbraun und undurchsichtig. Man tränkte Baumwolle mit dem Oele und destillirte; es ging ein farbloses Oel über und die Baumwolle blieb gefärbt zurück. SCHLESINGER (*Repert.* 22, 145).

Eigenschaften. Farblos, dünnflüssig. Stark lichtbrechend. Spec. Gew. 1,043, WÖHLER u. LIEBIG; 1,075, CHARDIN HADANCOURT. — Siedet bei 180°. Von eigenthümlichem Geruch und brennend aromatischem Geschmack. — Wirkt, völlig von Blausäure befreit, nur reizend, nicht giftig. ROBIQUET, GRINDLEY (*Repert.* 97, 222), WÖHLER u. FRERICHS (*Ann. Pharm.* 66, 336).

			WÖHLER u. LIEBIG.	GUCKELBERGER aus Kässtoff.
14 C	84	79,24	79,520	79,11
6 H	6	5,65	5,745	5,80
2 O	16	15,11	14,738	15,09
$C^{14}H^6O^2$	106	100,00	100,000	100,00

Die Radicaltheorie nimmt ein Radical *Benzoyl* an = Bz; ist dieses nach WÖHLER u. LIEBIG = $C^{14}H^5O^2$, so ist das Bittermandelöl Benzoylwasserstoff = BzH und die hypothetisch trockne Benzoesäure = BzO; ist nach BERZELIUS Bz = $C^{14}H^5$, so ist Bittermandelöl = BzO,HO und die hypothetisch trockne Benzoesäure = BzO^3; LAURENT nimmt ein Radical Picramyl an, Pcr = $C^{14}H^6$, dessen Oxyd das Bittermandelöl ist = $PcrO^2$. — Da das Bittermandelöl beim Behandeln mit weingeistigem Kali Benzalkohol und Benzoesäure gibt, so nehmen LIST u. LIMPRICHT (*Ann. Pharm.* 90, 190) an, dass es den Estern analog als $C^{14}H^7O,C^{14}H^5O^3$ zu betrachten sei; da indessen CANNIZARO den Benzoebenzester mit ganz andern Eigenschaften dargestellt hat, so wird das Bittermandelöl einstweilen am zweckmäfsigsten als Aldehyd der Benzenreihe aufgeführt.

Zersetzungen. 1. Der Dampf durch ein *glühendes Rohr* geleitet, bleibt unzersetzt, WÖHLER u. LIEBIG; beim langsamen Hindurchstreichen durch ein mit Bimsteinstücken gefülltes glühendes Rohr zerfällt er in Benzin und Kohlenoxydgas, BARRESWILL u. BOUDAULT (*N. J. Pharm.* 5, 265). $C^{14}H^6O^2 = C^{12}H^6 + 2CO$. — 2. Das Bittermandelöl verwandelt sich in trocknem oder feuchtem *Sauerstoffgas* oder an der *Luft* unter Absorption von Sauerstoff in Benzoesäure, A. VOGEL, STANGE, ROBIQUET, STENHOUSE (*Ann. Pharm.* 89, 253), ohne dass daneben noch andere Producte entstehen, WÖHLER u. LIEBIG. Durch Wärme, STANGE, und durch Sonnenlicht, WÖHLER u. LIEBIG, wird die Einwirkung beschleunigt. — 3. Es brennt mit leuchtender, stark rufsender Flamme. A. VOGEL, WÖHLER u. LIEBIG.

4. Durch trocknes *Chlor* wird es in Chlorbenzoyl und Salzsäure, durch Brom in Brombenzoyl und Hydrobrom zersetzt. WÖHLER u. LIEBIG. $C^{14}H^6O^2 + 2Cl = C^{14}H^5ClO^2 + HCl$. Wird Chlorgas mehrere Tage lang in Bittermandelöl geleitet und zuletzt erwärmt, so erhält man ein

krystallisches Gemenge von Benzoesäure, Chlorbenzoyl und Acide stilbeseux, LAURENT. In feuchtem Chlorgas wird das Bittermandelöl sogleich weifs und krystallisch, A. VOGEL; mit feuchtem Chlorgas gesättigt gibt es benzoesaures Bittermandelöl und Salzsäure, ROBIQUET u. B. CHARLARD, LIEBIG, LAURENT. — 5. In kalter starker *Salpetersäure* löst sich das Bittermandelöl ohne Zersetzung; LIEBIG u. WÖHLER; von rauchender Salpetersäure oder durch ein Gemisch von Salpetersäure und Vitriolöl wird es in Nitrobittermandelöl verwandelt, BERTAGNINI. — 6. Durch anhaltendes Kochen mit wässriger *Iodsäure* wird Bittermandelöl ohne alle Kohlensäurebildung in Benzoesäure verwandelt. MILLER (*Compt. rend.* 19, 271). — 7. Es löst sich in kaltem *Vitriolöl* ohne Zersetzung; die Lösung wird beim Erhitzen purpurroth, dann schwarz unter Entwicklung von Kohlensäure. — 3 Th. Bittermandelöl mit 1 Th rauchender Schwefelsäure übergossen erhitzt sich, die Flüssigkeit ist braun und dick und gesteht in der Kälte zu einem Gemenge von unverändertem Oel und stilbyliger Säure. LAURENT. Mit wasserfreier Schwefelsäure bildet das Bittermandelöl Bittermandelschwefelsäure. MITSCHERLICH (*Lehrb.* Aufl. 4, 1, 163.

8. Beim Erhitzen von Bittermandelöl mit *Fünffachchlorphosphor* entsteht Chlorbenzen und Chlorphosphorsäure. CAHOURS (*Compt. rend.* 25, 725). $C^{14}H^6O^2 + PCl^5 = C^{14}H^6Cl^2 + PCl^3O^2$ — 9. Mit *Chlorschwefel* erhitzt sich das Bittermandelöl bedeutend; beim Erkalten scheiden sich Krystalle von stilbyliger Säure ab. LAURENT.

10. Blausäurehaltiges Bittermandelwasser mit *Salzsäure* unter 100° eingedampft gibt blausaures Bittermandelöl. VÖLKEL (*Pogg.* 62, 444). Beim Kochen entsteht Mandelsäure. WINCKLER, LIEBIG (*Ann. Pharm.* 18, 310).

11. In Berührung mit wässrigem *Kali* verwandelt sich das Bittermandelöl nach einigen Wochen in Benzoin. ROBIQUET, WÖHLER u. LIEBIG, LAURENT. Durch Gegenwart von Cyankalium wird die Umwandlung sehr beschleunigt. Nicht rectificirtes, also Blausäure haltendes Bittermandelöl, mit verdünntem Kali und Weingeist geschüttelt, verwandelt sich in 24 Stunden in Benzoin. Oft bleibt jedoch das Oel noch nach 48 Stunden flüssig, erstarrt aber dann beim Schütteln in wenigen Minuten. LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 66, 193). — Blausäurehaltiges Bittermandelöl in heifsem weingeistigen Kali gelöst gesteht nach einigen Minuten zur gelben Krystallmasse, welche aus mit etwas Harz verunreinigtem Benzoin besteht. Reines Bittermandelöl verwandelt sich mit schwacher weingeistiger Lösung von Cyankalium fast eben so leicht in Benzoin. ZININ (*Ann. Pharm.* 34, 186). — Versetzt man reines oder käufliches Bittermandelöl mit $^1/_4$ seines Volums fast wasserfreier Blausäure und schüttelt das Gemisch mit weingeistigem Kali, so entsteht nach einiger Zeit ein flockiger Niederschlag, welcher aus $C^{42}H^{18}Cy^2O^4$ besteht. ZININ (*Ann. Pharm.* 34, 188). Denselben Körper erhielt GREGORY, als er käufliches Bittermandelöl 10 Jahr lang mit concentrirter Kalilauge hatte stehen lassen. (*Ann. Pharm.* 54, 371). — Beim Erhitzen von Bittermandelöl mit festem *Kalihydrat* entsteht unter Wasserstoffentwicklung benzoesaures Kali. WÖHLER u. LIEBIG. — In weingeistigem Kali bildet Bittermandelöl auch bei abgeschlossener Luft benzoesaures Kali ohne Entwicklung von Wasserstoff. LIEBIG u. WÖHLER. Durch Einwirkung von weingeistigem Kali auf Bittermandelöl wird Benzalkohol erhalten. CANNIZARO (*Ann. Pharm.* 88, 129). Beim Erwärmen von Bittermandelöl mit weingeistigem Kali entsteht benzoesaures Kali und ein Oel, welches Benzoalkohol sein wird. LIST u. LIMPRICHT (*Ann. Pharm.* 90, 190).

12. Mit *Ammoniak* verwandelt sich das Bittermandelöl in eine

krystallische Masse, welche zum gröfsten Theil aus Hydrobenzamid, $C^{42}N^2H^{18}$, besteht. — Rectificirtes Bittermandelöl, welches bei 180° übergegangen war, wurde mit wässrigem Ammoniak übergossen ohne Schütteln 8 Tage stehen gelassen; $^9/_{10}$ des Oels waren in eine feste krystallische Masse verwandelt, welche aus fast reinem *Hydrobenzamid* bestand. Laurent (*Ann. Chim. Phys* 62, 24). — Bittermandelöl einige Tage mit gesättigtem wässrigen Ammoniak hingestellt, verwandelt sich langsam, aber vollständig in Hydrobenzamid. Fownes (*Ann. Pharm.* 54, 363). — Bittermandelöl mit Ammoniak übergossen und in einem verschlossenen Gefäfse sich selbst überlassen, verwandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur in 24—48 Stunden, beim Erhitzen zum Sieden des Ammoniaks in 6—8 Stunden, in eine gelbe harzige Masse, von welcher $^9/_{10}$ aus Hydrobenzamid, $^1/_{10}$ aus einem gelbgrünen übelriechenden klebrigen Harze bestehen. Rochleder (*Ann. Pharm.* 41, 89). — Bittermandelöl wurde mit Chloreisen und Kali geschüttelt, dann destillirt und das zuerst übergehende Achtel mit Ammoniak zusammengestellt. Nach einiger Zeit schied sich eine krystallische Materie ab und nach 3 Wochen war die Hälfte des Oels erstarrt. Die feste Masse mit Aether behandelt liefs einen Rückstand, welcher aus weifsem krystallischen *Azobenzoilid* = $C^{56}N^3H^{22}$[= $C^{84}N^5H^{33}$] bestand. Laurent (*N. Ann. Chim. Phys.* 1, 304).

Verhalten des käuflichen rohen, also Blausäure haltenden und durch verschiedene Einflüsse veränderten Bittermandelöls zu Ammoniak. — Mit wässrigem Ammoniak wird das Oel langsam dicker, endlich ganz fest und nach dem Trocknen an der Luft zerreiblich. Karls (*Pogg.* 10, 609). — Leitet man durch Bittermandelöl Ammoniakgas, so wird das Oel teigig, aber nicht fest. Laurent (*Ann. Chim. Phys.* 62, 24). — Käufliches Bittermandelöl, mit dem gleichen Volum concentrirtem Ammoniak übergossen, wurde in 4 Wochen zur gelben Harzmasse, welche bestand aus: 1. *Hydrobenzamid*, $C^{42}N^2H^{18}$, 2. *Benzhydramid*, $C^{44}N^2H^{18}O^2$; 3. einem wenig in Aether, sehr wenig in Weingeist löslichen Körper [Azobenzoilid?]; 4. *Azobenzoyl*, $C^{42}N^2H^{15}$; 5. *Benzoylazotid*, $C^{30}N^2H^{12}$. Laurent (*Ann. Chim. Phys.* 66, 18), Laurent u. Gerhardt (*Compt. chim.* 1850, 113). — Aus Mandelkleie durch Dampfdestillation von oben nach unten erhaltenes, gelbes, nach einiger Zeit sich bräunendes Bittermandelöl wurde mit Ammoniak in 4 Wochen braun und zähe, gab an kochenden Aether weder Hydrobenzamid noch Benzhydramid ab, liefs nach der Behandlung mit Aether und kochendem Weingeist unlösliches amorphes *Azobenzoid*, $C^{84}N^5H^{33}$. Laurent (*Ann. Chim. Phys.* 69, 790). — Rohes Bittermandelöl wurde für sich destillirt und die zuerst übergegangenen $^2/_3$ des Destillats mit Ammoniak 14 Tage geschüttelt, wo Alles erstarrte. Diese Masse bestand aus: 1. Azobenzoyl; 2. in Weingeist ziemlich leicht löslichen Nadeln; 3. einer öligen Materie. Ein anderer Theil desselben Oels in einem Gefäfs mit flachem Boden ausgebreitet und mit Ammoniak übergossen, erstarrte nach 8 Tagen; kalter Aether zog daraus eine ölartige Substanz, einen in Nadeln krystallisirenden Körper und Azobenzoyl aus; das ungelöst bleibende weifse Pulver wurde in durch heifsen Aether in unlösliches Benzoylazotid und in 6seitigen Säulen krystallisirendes *Azobenzoidin*, $C^{84}N^5H^{33}$, zerlegt. Laurent (*N. Ann. Chim. Phys.* 1, 302).

13. Bei der Einwirkung von Hydrothionammoniak auf Bittermandelöl entstehen neben Schwefelbenzen (=$C^{28}H^{12}S^4$) noch verschiedene Schwefel- und Stickstoff-haltende Producte, je nach der Reinheit des Oels, so wie nach der Menge und dem Lösungsmittel des Hydrothionammoniaks. — Bittermandelöl durch Kali und Chloreisen von Blausäure befreit und in dem 8—10fachen Volum Weingeist aufgelöst, gibt beim Vermischen mit Hydrothionammoniak Schwefelbenzen. Laurent (*N Ann. Chim. Phys.* 1, 292. — Auf dieselbe Weise gereinigtes Oel wurde destillirt, das Destillat in 3 verschiedenen Portionen aufgefangen und jede mit Hydrothionammoniak zusammengebracht. Die erste Portion wurde in 4 Wochen dick, ohne fest zu werden; beim Behandeln mit Aether blieb ein weifses Pulver zurück. Die zweite Portion war nach 4 Wochen zum gröfsten Theil in Schwefelbenzen übergegangen; die dritte Portion war nach 4 Wochen noch flüssig, beim Mischen der öligen Flüssigkeit mit dem gleichen Volum Hydrothion-

ammoniak wurde sie aber zum Theil in Schwefelbenzen verwandelt. Aus den Producten der zweiten und dritten Portion zog Aether einen öligen Körper aus, welcher mit Weingeist und Hydrothionammoniak fest wurde und ein Gemenge von Sulfoazobenzoylwasserstoff und einen in Nadeln krystallisirenden Körper lieferte. LAURENT. — Wird die Destillation von durch Chloreisen und Kali gereinigtem Oel unterbrochen, wenn noch $1/_6$ rückständig ist, so gibt dieser Rückstand mit Weingeist und Hydrothionammoniak kein Schwefelbenzen. LAURENT (*N. Ann. Chim. Phys.* 1, 292). — Wird ein siedendes Gemenge von 8 — 10 Vol. Weingeist und 1 — 2 Vol. Hydrothionammoniak mit einigen Tropfen *rohem* Bittermandelöl versetzt, so entsteht ein dicker öliger Niederschlag, aber kein Schwefelbenzen. — Ein Gemisch von 1 Maafs rohem Bittermandelöl, 1 Maafs Hydrothionammoniak und 1 Maafs Ammoniak wurde 1 Jahr stehen gelassen, beim Auskochen der fast ganz erstarrten Masse mit Aether blieb *Azobenzoyl-Schwefelwasserstoff* $C^{42}NH^{19}S^4$ als weifses Pulver zurück. LAURENT (*N. Ann. Chim. Phys.* 1, 300). — Wird 1 Maafs rohes Bittermandelöl in 8—10 Maafs Weingeist gelöst und allmälig 1 Maafs Hydrothionammoniak zugesetzt, so entsteht fast immer nach wenigen Minuten eine Ausscheidung von Schwefelbenzen. In einer kochenden weingeistigen Lösung von Bittermandelöl bringen kleine Mengen von Hydrothionammoniak sogleich einen starken Niederschlag von Schwefelbenzen hervor. Bei Anwendung von Kirschkernöl entstehen zuweilen beim Erkalten strahlige lange Nadeln von einer nicht näher untersuchten Substanz, welche sich leicht in kochendem Weingeist löst; die Lösung setzt beim Abdampfen ein Oel und krystallische Schuppen ab. LAURENT (*N. Ann. Chim. Phys.* 1, 292). — Eine Lösung von rohem Bittermandelöl in 5 Maafs Aether mit 1 Maafs Hydrothionammoniak versetzt, wird nach 3—4 Wochen zu einer Krystallmasse, welche, aus Aether umkrystallisirt, reinen Sulfzobenzoylwasserstoff (Thiobenzaldin), $C^{42}H^{19}NS^4$, liefert. — LAURENT (*Instit.* 1840, 302; *N. Ann. Chim. Phys.* 36, 342). — Rohes 4 Jahr altes Pfirsichblätteröl mit Mehrfach-Schwefelammonium (Spir. Beguini) geschüttelt setzte nach 8 — 11 Stunden eine röthlichgelbe Masse von Wachsconsistenz ab, welche mit Aether gewaschen einen Rückstand von den Eigenschaften des Schwefelbenzens liefs. — Dasselbe Oel löste sich in *Fünffach-Schwefelkalium;* die Lösung mit wässrigem Ammoniak geschüttelt, schied nach einigen Stunden ein gelbliches Oel aus, welches nach 8 Tagen erstarrte. Im Papier ausgepresst lieferte dieses einen krystallischen gelblichen Körper, welcher sich in kochendem Weingeist löste und mit Vitriolöl eine rothe Flüssigkeit gab. ROCHLEDER (*Ann Pharm.* 37, 346). — Wird das bei Behandlung von Bittermandelöl mit Schwefelammonium entstandene Gemisch verschiedener Körper destillirt, so entweicht zuerst Wasser, Ammoniak, Hydrothion und verschiedene Oele, darauf folgt ein öliges Destillat, welches ein Gemenge von Pikryl, Stilben, Thionessal und Lophin ist. LAURENT (*Rev. scientif.* 18, 201).

14. Beim Mischen von Bittermandelöl mit *Ammoniak* und *Schwefelkohlenstoff* entstehen zwei Schichten, von denen die obere allmälig roth wird und die mit Säuren Hydrothion entwickelt, indem sich ein in Kali löslicher Körper ausscheidet; in der untern entstehen farblose, gewöhnlich körnige Krystalle von Schwefelcyanbenzoyl, $C^{16}NH^5S^2$, die indessen bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit wieder verschwinden. QUADRAT (*Ann. Pharm.* 71, 13).

15. *Kalium* entwickelt mit Bittermandelöl kein Wasserstoffgas; das Kalium verschwindet nach und nach vollständig und in gleichem Verhältniss verwandelt sich das Oel in eine dunkle Masse. LÖWIG (*Lehrbuch* 2, 638). — 16 und 17. Bittermandelöl gibt beim Erwärmen mit *Harnstoff* eine feste Masse von Benzoylureid ($3C^{14}H^6O^2 + 4C^2N^2H^4O^2 = C^{50}N^8H^{28}O^8 + 6HO$) und mit *Anilin* Benzoylanilid ($C^{14}H^6O^2 + C^{12}NH^7 = C^{26}NH^{11} + 2HO$). LAURENT u. GERHARDT (*Compt. chim.* 1850, 117).

Verbindungen. a. Mit *Wasser*. — Das Bittermandelöl löst sich in 30 Th. kaltem Wasser.

b. *Mit zweifach-schefligsaurem Ammoniak.* — Mit einer gesättigten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Ammoniak ist Bittermandelöl in jedem Verhältniss mischbar. Die gebildete Verbindung lässt sich nicht in fester Form abscheiden. Sie scheint überschüssiges Bittermandelöl auflösen zu können, da aus einer Lösung von viel Bittermandelöl in zweifach-schwefligsaurem Ammoniak durch Zusatz von Wasser ein Theil wieder ausgeschieden wird. Ammoniak bringt in der Lösung Trübung hervor und nach einiger Zeit scheidet sich ein Körper von den Eigenschaften des Hydrobenzamids aus. BERTAGNINI.

c. *Mit zweifach-schwefligsaurem Kali.* — Wird Bittermandelöl mit einer wässrigen Lösung von zweifach-schwefligsaurem Kali von 28—30° B. geschüttelt, so entsteht fast augenblicklich unter freiwilliger Erwärmung ein Krystallbrei. Dieser wird auf einem Filter abtropfen gelassen, auf einem porösen Stein getrocknet, mit kaltem Weingeist gewaschen und möglichst schnell in kochendem Weingeist gelöst; beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in Krystallblättchen aus.

Bildet, aus verdünnter Lösung krystallisirt, schöne rectanguläre Krystallblättchen. In reinem Wasser sehr leicht löslich, sehr wenig in schwefligsaure Alkalien haltendem, fast unlöslich in concentrirten Auflösungen derselben. In kaltem Weingeist wenig, in kochendem leicht löslich.

Die Krystalle halten sich an der Luft unverändert. Die wässrige oder weingeistige Lösung wird beim Kochen zersetzt. Verdünnte Säuren wirken in der Kälte auf die Verbindung nicht ein, beim Erwärmen scheiden sie Bittermandelöl aus. Alkalien erzeugen einfach-schwefligsaures Salz und scheiden Bittermandelöl aus. BERTAGNINI.

d. *Mit zweifach-schwefligsaurem Natron.* — Bittermandelöl mit 3 oder 4 Vol. einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron geschüttelt, gibt schnell einen Krystallbrei, welcher alles Bittermandelöl enthält. Dieser wird getrocknet und wiederholt aus heifsem Weingeist von 50 Proc. umkrystallisirt. — Bildet kleine weifse zusammengewachsene Säulen von schwachem Geruch und Geschmack nach Bittermandelöl und schwefliger Säure. Löst sich leicht in Wasser, ist in kaltem Weingeist unlöslich, wenig löslich in heifsem, ziemlich leicht in wässrigem Weingeist. BERTAGNINI.

			BERTAGNINI.
NaO	31	14,14	14,15
14 C	84	38,36	38,16
8 H	8	3,65	3,70
2 S	32	14,61	14,72
8 O	64	29,24	29,27
$C^{14}H^6O^2 + NaO,2SO^2 + 2Aq$	219	100,00	100,00

Die wässrige Lösung wird beim Kochen zersetzt, indem sich das Oel ausscheidet und schwefligsaures Gas entweicht; durch Zusatz von freien Säuren wird die Zersetzung befördert. In der Kälte wirken verdünnte Säuren nicht ein. Mit ätzenden und kohlensauren Alkalien entsteht eine Trübung, indem sich das Oel ausscheidet. — Iod und Brom werden von der wässrigen Lösung ohne Färbung aufgelöst, indem sich schwefelsaures Natron bildet und das Oel ausgeschieden wird.

Lässt sich in verschlossenen Gefäfsen unverändert aufbewahren

und verändert sich an der Luft nur sehr langsam. Beim Erhitzen an der Luft wird es ohne Verkohlung zersetzt, indem Bittermandelöl sich verflüchtigt und das schwefligsaure Salz oxydirt wird. Im Wasserstoffgasstrom entweicht schon unter 100° Wasser und Bittermandelöl. Mit Salpetersäure entsteht schwefelsaures Salz und das Oel wird ausgeschieden.

Die wässrige Lösung gibt mit salzsaurem *Baryt* einen reichlichen in Salzsäure löslichen Niederschlag, welcher einen Theil des Oels enthält. Ebenso werden *Blei-* und *Silber*salze gefällt. BERTAGNINI.

e. Mit *Zweifach-Chlorzinn* gibt Bittermandelöl eine schön krystallisirende Verbindung, welche aber schwer zu reinigen ist und sich beim Trocknen an der Luft oder im Vacuum zersetzt. LEWY (*Compt. rend.* 21, 371; Ausz. *J. pr. Chem.* 37, 480).

f. *Mit Blausäure.* Wird mit Salzsäure gemischtes Bittermandelwasser bei einer Temperatur eingedampft, welche 100° nicht erreicht, so scheidet sich, wenn nur noch wenig Flüssigkeit übrig ist, die Verbindung als ein gelbliches Oel ab, welches durch wiederholtes Schütteln mit Wasser von anhängendem Chlorwasserstoff befreit und im Vacuum in Vitriolöl getrocknet wird.

Gelbliches Oel, fast geruchlos, von bitterem Geschmack. Siedet bei 170°. Spec. Gew. = 1,124. Löst sich wenig in Wasser. VÖLKEL.

			VÖLKEL.
16 C	96	72,18	71,98
N	14	10,53	11,01
7 H	7	5,26	5,34
2 O	16	12,03	11,67
$C^{14}H^6O^2,C^2NH$	133	100,00	100,00

Wird schon bei 100° theilweise zersetzt; zerfällt beim Sieden in Blausäure und Bittermandelöl. Kali macht sogleich unter Bildung von Cyankalium Bittermandelöl frei. — Beim Abdampfen mit Salzsäure entsteht unter Aufnahme von Wasser Salmiak und Mandelsäure. VÖLKEL.

Löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*. VÖLKEL.

g. *Mit Cyansäure.* Beim Einleiten von Cyansäuredämpfen in Bittermandelöl findet heftige Erhitzung statt und es scheidet sich ein weifser schwerer Körper aus, welcher bei Zusatz von Aether zunimmt. — Weifses Pulver, in Weingeist löslich und daraus krystallisirbar. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 23, 140).

h. Von *Weingeist* und *Aether* wird das Bittermandelöl in jedem Verhältniss aufgenommen.

Anhang zu Bittermandelöl.

Kirschlorbeeröl. Aus den frischen Blättern des *Prunus laurocerasus.* Hellgelb, schwerer als Wasser, von sehr balsamischem Geruch und Geschmack. SPANDAW DE CELLIÉ. — Verwandelt sich an der Luft in Benzoesäure und liefert diese auch in Berührung mit feuchtem Chlorgas. STANGE (*Repert.* 14, 329). Gibt mit Kalkwasser und darauf mit salzsaurem Eisen behandelt, Berlinerblau. ROLOFF (*A. Gehl.* 1, 662).

Pfirsichblätteröl hält neben Bittermandelöl noch ein Oel von dem Geruch der frischen Pfirsichblätter und der Pfirsichfrüchte, ganz verschieden von Bittermandelöl. WINCKLER (*Repert.* 67, 159). Erzeugt Benzoesäure. BRUGNATELLI (*Ann. Chim.* 96, 96).

Oel der Traubenkirsche. Lässt sich aus der Rinde, den Blättern, Blüthen und Samen erhalten. — Wasserhell, schwerer als Wasser. Hält Blausäure und erzeugt Benzoesäure. GIESE. Hält ein besonders flüchtiges Oel von durch-

dringendem widrigen Geruch beigemengt, welches an der Luft keine Benzoesäure bildet. Winckler (*Repert.* 67, 1, 56).

Bittermandelwasser; *Kirschlorbeerwasser; Kirschenwasser; Aqua amygdalarum amararum; aqua laurocerasi; aqua cerasorum* — sind im Wesentlichen Blausäure haltende wässrige Auflösungen von Bittermandelöl, wie sie bei der Destillation von Amygdalin und Emulsin haltenden Pflanzentheilen gewöhnlich zugleich mit Bittermandelöl erhalten werden. (Nach Winckler sollen sie Cyanbenzoyl halten. *Repert.* 52, 289.) — Zur Darstellung dienen besonders die folgenden Vorschriften: a. *Bittermandelwasser*. — 1. Der Rückstand von 2 Pfund durch Auspressen zwischen heifsen Eisenplatten von allem fetten Oel befreiten bittern Mandeln wird in einem verschliefsbaren Destillirapparat mit kaltem Wasser zu dünnem Brei angerührt und nach 12stündiger Digestion der Destillation unterworfen; am besten geschieht diese durch Dampfdestillation (vergl. VI, 14) oder im Chlorcalciumbade. Vom Destillate werden 2 Pfd. aufgefangen. Geiger. — 2 Pfd. bittre Mandeln, durch kaltes Auspressen vom fetten Oele befreit, werden mit 10 Pfd. Wasser angerührt, 4 Unzen rectificirtesten Weingeistes zugesetzt und der Dampfdestillation unterworfen, bis 2 Pfd. übergegangen sind (*Pharmacop. bor.*). Der Zusatz von Weingeist vor der Destillation soll den Gehalt an Blausäure vermindern; nach Andern soll dadurch ein stärkeres Wasser erhalten werden. — (Zu diesen Vorschriften sind verschiedene Zusätze gegeben, welche sich meistentheils geradezu widersprechen. Vergl. Geiseler (*N. Br. Arch* 10, 50), Mohr (*Commentar zur pr. Pharmacopöe*, S. 210), Pauls (*N. Br. Arch.* 48, 154). Nach der Pariser Pharmacopöe soll die doppelte, nach der sächsischen die dreifache Menge Wasser abdestillirt werden.)

Trotz aller Vorsicht erhält man häufig das Bittermandelwasser bei derselben Bereitungsweise von verschiedener Beschaffenheit und Stärke. Im Allgemeinen ist es eine mehr oder weniger milchigtrübe Flüssigkeit von starkem Geruch und Geschmack nach Blausäure haltendem Bittermandelöl; durch Zusatz von Ammoniak wird es bald stark milchigtrübe, um so schneller, je stärker es ist. Veltmann (*Ann. Pharm.* 34, 235), Lepage (*J. chim. med.* 24, 371). — (Nach Weber wird es durch Ammoniak nicht verändert. *N. Br. Arch.* 35, 32.) — Seine therapeutische Wirksamkeit hängt sowohl von dem Gehalt an Blausäure als an Bittermandelöl ab. — Es enthält nach Duflos (*Pharm. Centralbl.* 1837, 560) im Durchschnitt 1,2 Proc. blausäurehaltiges Bittermandelöl oder 0,173 Proc. Blausäure. Die pr. Pharmacopöe verlangt, dass es 0,14 Proc. Blausäure enthalten soll.

b. *Kirschlorbeerwasser*. 2 Th. frische Blätter von *Prunus laurocerasus* werden mit Wasser der Destillation unterworfen, und 3 Th. des Destillats aufgefangen. Geiger. — Verhält sich wie Bittermandelwasser. — Trübt sich mit Ammoniak erst nach längerer Zeit und schwächer als Bittermandelwasser. Veltmann (*Ann. Pharm.* 34, 235), Oswald (*N. Br. Arch.* 38, 100). Weber fand gerade das Gegentheil. — Nach Lepage verhält es sich gegen Ammoniak wie Bittermandelwasser. (*J. chim. med.* 24, 365). — Die Blätter geben in verschiedenen Jahrgängen und Jahreszeiten einen verschiedenen Gehalt an Blausäure. Bischoff (*Pharm. Centralbl.* 1841, 889).

c. *Kirschenwasser. Aqua cerasorum nigrorum.* — 20 Pfd. wilde Kirschen werden mit den Kernen zerstofsen, mit Wasser übergossen und nach 24 Stunden 20—30 Pfd. abdestillirt. — Verhält sich wie sehr schwaches Bittermandelwasser. — Winckler (*Repert.* 65, 19) destillirte 45 Pfd. reife schwarze Waldkirschen, durchschnittlich 1,2 Pfd. Kerne haltend, mit 80 Pfd. Wasser, bis 30 Pfd. übergegangen waren und das zuletzt Uebergegangene fast geruchlos war; das Destillat gab 30 Gran blausäurehaltiges Bittermandelöl, worin 6,1 Proc. Cyan.

Prüfung des Bittermandelwassers, *Kirschlorbeerwassers* u. s. w. — Da man voraussetzt, dass die Wirksamkeit des Bittermandelwassers im Verhältniss zum Blausäuregehalt steht, so beschränkt man sich auf die Bestimmung des letzteren. Besser als die IV, 316 angegebene Methode ist folgende: Man versetzt das zu prüfende Wasser mit Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction, verdünnt mit so viel reinem Wasser, dass die von suspendirten Oeltröpfchen herrührende Trübung verschwindet und setzt dann mit einer

Burette so lange verdünnte Silberlösung (in 100 C. C. ½ Gramm Silber haltend) hinzu, bis ein bleibender Niederschlag von Cyansilber entsteht. 1 At. verbrauchtes Silber entspricht in der Lösung 2 At. Blausäure. Oder man löst 62 Gran geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd in 5937 Wasser, von dieser Lösung, wovon 300 Gran 1 Gran wasserfreier Blausäure entsprechen, tarirt man auf der Wage eine hinreichende Menge und tropft davon so lange in die mit etwas Kalilauge und einigen Tropfen Kochsalzlösung versetzte zu prüfende Flüssigkeit, bis eine beim Umrühren nicht verschwindende Trübung eintritt. Aus dem Gewichtsverlust der Silberlösung berechnet man den Gehalt an Blausäure. Liebig (*Ann. Pharm.* 77, 102).

Zersetzungen. In völlig gefüllten, gut verschlossenen Gefäfsen halten sich Bittermandel- und Kirschlorbeerwasser unverändert, zeigen nach 1 Jahr denselben Blausäuregehalt, wie anfangs, und haben nur einen schwachen gelblichen Bodensatz abgesetzt. Paton (*J. chim. med.* 16, 203), Lepage (*J. chim. med.* 24, 377). In lufthaltigen gut verschlossenen Gefäfsen und schneller (in 4 Wochen) in nur mit Fliefspapier bedeckten Flaschen verschwindet aus dem Bittermandelwasser alle Blausäure und Bittermandelöl. Das Wasser hält dann ein Ammoniaksalz, vielleicht benzoesaures und ameisensaures Ammoniak. Kirschlorbeerwasser hält sich länger. Lepage. In dem gelblichen Bodensatze von concentrirtem Bittermandelwasser fand Veling (*N. Br. Arch.* 43, 297) benzoesaures Ammoniak. Nach Winckler nimmt Aether daraus eine stark nach bittern Mandeln riechende Materie auf und lässt einen Körper zurück, welcher mit dem von Zinin aus Bittermandelöl und Kali erhaltenen $C^{42}H^{18}Cy^2O^4$ übereinstimmt (*Repert.* 92, 328).

1. *Iod*tinctur in hinreichender Menge zu Bittermandel- oder Kirschlorbeer-Wasser gefügt (15—20 Tr. auf 30 Gramm Wasser) gibt ein wasserhelles Gemisch, welches stark Lackmus röthet und Stärkmehl nicht bläut. Wird das Gemisch auf ¼ eingedampft, so entstehen Oeltropfen, welche, wenn das Iod nicht überschüssig war, farblos sind, stechend und nach Bittermandelöl riechen und schmecken, sich in Aether und Weingeist lösen und mit Salpetersäure Iod ausscheiden (wohl ein Gemenge von Iodbenzoyl und Cyanbenzoyl; die Flüssigkeit hält Hydriod). Lepage. — 2. 2 bis 3 Tr. *Brom* ertheilen dem Wasser schwache Färbung und Geruch, das Gemisch verhält sich ähnlich wie bei 1. Lepage. — 3. Eine Lösung von Kupfervitriol mit Ammoniak stark übersättigt und dem Wasser tropfenweis zugefügt, erzeugt sogleich eine milchige Trübung, welche nach 1 bis 2 Stunden einen starken flockigen Niederschlag bildet; nach dem Schütteln sammelt sich auf der Oberfläche eine gelbliche harzähnliche Materie, welche sich nach 24—48 Stunden auf dem Boden des Gefäfses abgesetzt hat und abfiltrirt werden kann; sie ist leicht schmelzbar, in Weingeist und Aether löslich, hält kein Kupfer (wohl ein Gemenge von Hydrobenzamid, Benzhydramid, Azobenzoilid u. s. w.). — Das Filtrat ist farblos und verkupfert nicht Eisen, wenn kein Ueberschuss von Kupfersalz angewendet wurde, selbst nach dem Auskochen des Ammoniaks, obgleich es doch alles zugesetzte Kupfer enthält. Lepage. — 5. Löst man 1 Th. *Iodkalium* in wenigstens 600 Th. Bittermandel- oder Kirschlorbeer-Wasser und tröpfelt *Sublimat*lösung hinzu, so entsteht sogleich ein weifser, in Iodkalium löslicher Niederschlag; bei Anwendung von mehr Iodkalium ist der Niederschlag scharlachroth. Lepage. — 6. *Calomel* wird in dem Wasser, besonders in der Wärme, geschwärzt und gibt metallisches Quecksilber, Sublimat, Cyanquecksilber, Salmiak und beim Eindampfen Mandelsäure. Winckler (*Repert.* 37, 388), Prend le Loup (*N. J. Pharm.* 6, 47). Zugleich soll nach Prend le Loup eine ölartige Verbindung von Bittermandelöl und Sublimat entstehen. — 7. Eine Auflösung von *Dreifach-Chlorgold* wird durch Bittermandel- oder Kirschlorbeer-Wasser nicht reducirt, wie durch andere destillirte Wasser. Kocht man das Gemisch sogleich auf ⅕ ein, so entfärbt es sich und gibt einen geringen gelben Absatz. Die stark saure Flüssigkeit wird durch Einfach-Chlorzinn nicht verändert. (Es werden sich Cyangold und Salzsäure gebildet haben.) Lepage.

Unterscheidung von Bittermandel- und Kirschlorbeer-Wasser. — 30 Tr. einer Auflösung von Chlorgold in 100 Th. Wasser gibt mit beiden Wassern anfangs keine Reaction, aber nach 8 Stunden hat das Bittermandelwasser die

gelbliche Farbe verloren, während das Kirschlorbeerwasser sie noch nach 24 Stunden behält. LEPAGE. — Die Angabe von ASCHOFF, dass 0,05 Gramm schwefelsaures Chinin mit 10 Tr. Kirschlorbeerwasser bald eine feste Masse bilden, mit Bittermandelwasser aber nicht, fand LEPAGE nicht bestätigt; eben so wenig die Angabe von RIGHINI, dass eine Lösung von schwefelsaurem Chinin in Weinsäure in Kirschlorbeerwasser sogleich eine weifse Trübung erzeuge, in Bittermandelwasser aber nicht.

Benzoesäure. $C^{14}H^6,O^4$.

SCHEELE. *Opusc.* 2, 23; auch *Crell N. Entdeck.* 3, 98.
LICHTENSTEIN. *Crell N. Entd.* 4, 9; auch *Crell Ausz. d. n. Entd.* 1, 319; ferner 1, 335.
GÖTTLING. *Alm.* 1780, 70.
HERMBSTÄDT. *Crell. Ann.* 1785, 2, 303.
TROMMSDORFF. *Crell Ann.* 1790, 2, 303. — *A. Tr.* 1, 1, 162. — *N. Tr.* 2, 134.
GIESE. *Scher. J.* 8, 170 u. 259.
BUCHOLZ. *N Gehl.* 9, 340. — *Taschenb.* 1810, 50.
HISINGER. *Abhandlungen* 3, 152; auch *Scher. Ann.* 2, 37.
BERZELIUS. *N. Gehl.* 2, 277. — *Ann. Chim.* 94, 315. — *Pogg.* 26, 480; auch *Ann. Pharm.* 3, 282.
LECANU u. SERBAT. *J. Pharm.* 9, 89; auch *N. Tr.* 7, 2, 98.
STOLTZE. *Berl. Jahrb.* 25, 1, 75.
STANGE. *Repert.* 14, 329.
WÖHLER u. LIEBIG. *Ann. Pharm.* 3, 249; auch *Pogg.* 26, 328.
VOGET. *N. Br. Arch.* 3, 291.
ERDMANN u. MARCHAND. *J. pr. Chem.* 13, 422.
F. D'ARCET. *Ann. Chim. Phys.* 66, 99; auch *J. pr. Chem.* 13, 477.
MOHR. *Ann. Pharm.* 29, 177.
PLANTAMOUR. *Ann. Pharm.* 30, 349.
EULER u. HERBERGER. *Jahrb. pr. Pharm.* 2, 308.
WÖHLER. *Ann. Pharm.* 49, 245.
BARRESWILL u. BOUDAULT. *N. J. Pharm.* 5, 265.
DESSAIGNES. *Ann. Chim. Phys.* 17, 50.

Benzoeblumen, *Benzoesalz*, *Flores Benzoes*, *Azide benzoique*.

Schon 1608 erwähnte BLAISE DE VIGENÈRE der Benzoeblumen, SCHEELE u. A. zeigten vortheilhaftere Bereitungsweisen derselben, WÖHLER u. LIEBIG die richtige Zusammensetzung.

Vorkommen. Im Benzoeharz, Drachenblut, Storax, Perubalsam (*Crell Chem. J.* 1, 58), HERBERGER (*Repert.* 65, 219), im Tolubalsam, E. KOPP (*Compt. rend.* 24, 714), und *Opobalsamum siccum*, im Harz von Botany Bay, LAUGIER, BOLLAERT, im Majoranöl, GÖTTLING (*Taschenb.* 1800, 59), im Bergamottöl, C. J. FISCHER (*Br. Arch.* 14, 175), in der Zimmtcassie und im Zimmtöl, DUMENIL (*Schw.* 21, 224), HENKEL (*Repert.* 4, 383), BUCHNER (*Repert.* 6, 1; 8, 184), BOLLAERT (*Quart. J. of Sc.* 18, 319), SCHWEINSBERG (*Mag. Pharm.* 26, 386), in den reifen Früchten des Gewürznelkenbaums, BOLLAERT (*Quart. J. of Sc.* 16, 378; auch *Schw.* 42, 122), im Samen von *Evonymus europaeus*, SCHWEIZER (*J. pr. Chem.* 53, 437), in der Vanille und Calmuswurzel, in der Wurzel von *Pimpinella saxifraga*, BLEY; und von *Inula helenium*, RÖTSCHER (*Arch.* 30, 169), im Steinklee, *Holcus odoratus*, *Anthoxanthum odoratum*, VOGEL (*Gilb.* 64, 161; *Kastn. Arch.* 5, 413); *Asperula odorata*, VOGET (*Repert.* 66, 248), im Sternanis, in der Myrrhe, BRANDES, und nach BRACONNOT, wie es scheint, in *Salvia sclarea*. — Im *Castoreum moscoviticum*, LAUGIER; BATKA; BRANDES (*N. Br. Arch.* 1, 197) und *canadense*, RIEGEL (*Jahrb. pr. Pharm.* 6, 34); WÖHLER (*Ann. Pharm.* 67, 360. — Im Harn. Vergl. u. Hippursäure.

Findet sich als Paarling in der Hippursäure, DESSAIGNES, und dem Populin, PIRIA.

Bildung. 1. Aus Benzalkohol beim Erwärmen mit wässriger Chromsäure. CANNIZARO. — 2. Aus Bittermandelöl beim Erhitzen mit

festem Aetzkali oder beim Behandeln mit weingeistigem Kali. LIEBIG u. WÖHLER; durch Aufnahme von Sauerstoffgas oder durch Oxydation mit Salpetersäure, Iodsäure oder Chromsäure; daher auch bei der Oxydation der Zimmtsäure, DUMAS, PELIGOT, SIMON, und von Proteinstoffen, PROUST (*N. Gehlen.* 2, 241), GUCKELBERGER (*Ann. Pharm.* 64, 39), weil hierbei Bittermandelöl entsteht. — 3. Bei der Zersetzung von Brom- und Chlorbenzoyl durch Wasser. WÖHLER u. LIEBIG. — 4. Bei längerer Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Cumol. ABEL (*Phil. Mag. J.* 32, 25). — 5. Beim Erwärmen von Zimmtsäure mit Kalihydrat. CHIOZZA (*Compt. rend.* 36, 701). — 6. Bei der trocknen Destillation der Chinasäure. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 51, 145).

Darstellung. 1. *Aus Benzoeharz.* — a. Durch Sublimation. — Am besten, indem man das grob gestofsene Harz auf dem Boden eines runden flachen eisernen Gefäfses von ungefähr 8 Zoll Durchmesser und 2 Zoll hohen Wänden ausbreitet, über dessen Oeffnung lockeres Fliefspapier gespannt und an den Rändern festgeklebt ist; darüber wird ein kegelförmiger Hut von dickem Papier gebunden und das Gefäfs auf einem Sandbade gelinde erhitzt. Die Dämpfe reinigen sich beim Durchziehen durch das Fliefspapier und werden innerhalb des Papierhutes zu schönen Krystallnadeln von schwachem Benzoegeruch verdichtet. Oder man stellt auf das eiserne Gefäfs einen genau schliefsenden flachen Trichter von Weifsblech, auf dessen ziemlich weiter, nur 1 Zoll hoher Oeffnung ein geräumiger Kasten von Holz oder Pappe gesteckt ist. Je langsamer die Sublimation erfolgt, desto reichlicher ist die Ausbeute; bei 1 Pfund Benzoeharz sind 3—4 Stunden erforderlich. Man erhält 4 Proc. Säure. Wird nach dem Erhitzen das geschmolzene Harz umgestochen und wiederholt der Sublimation unterworfen, so erhält man bis zu $12\frac{1}{2}$ Proc. MOHR. — EULER u. HERBERGER (*Jahrb. pr. Pharm.* 2, 305) erhitzten Benzoeharz in einer Retorte mit Vorlage, bis sich keine Dämpfe mehr entwickelten, lösten den Inhalt der Vorlage in heifsem Wasser und erhielten so 13—14 Proc. ziemlich reine Benzoesäure. — Nach HATCHET erhält man schöne sublimirte Benzoesäure, indem man das Harz mit Vitriolöl erhitzt. VELTMANN (*Br. Arch.* 7, 190) erhielt durch Sublimation aus dem Harz 14,4 Proc. Säure, bei Anwendung von Vitriolöl 16 Proc. — b. Wird 1 Th. feingepulvertes Benzoeharz mit 16 Th. Wasser 2 Stunden lang gekocht, das zusammngeballte Harz gepulvert und von neuem mit 8 Th. Wasser ausgekocht und dieses noch 2mal wiederholt, so erhält man aus der wässrigen Auflösung 6 Proc. reine Säure. EULER u. HERBERGER. — c. Man löst 1 Th. Benzoe in 4 Th. Weingeist, mischt die filtrirte Auflösung mit 12 Th. Wasser, destillirt den Weingeist ab und dampft die zurückbleibende, vom Harz getrennte Flüssigkeit ab, wo die Benzoesäure anschiefst. BUCHOLZ (*N. Gehl.* 9, 340). Man erhält so 13,8 Proc. Säure. STOLZE. Man löst 1 Th. Benzoeharz in 3 Th. Weingeist von 75 Proc., neutralisirt genau mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in der 3fachen Weingeist- und 8fachen Wasser-Menge, fügt noch 2 Th. Wasser hinzu, destillirt den Weingeist ab, giefst die wässrige Flüssigkeit vom Harz ab, wäscht dieses aus und fällt aus der concentrirten Flüssigkeit die Benzoesäure durch Schwefelsäure. Man erhält so 18 Proc. Säure. STOLZE. — d. Man löst gepulvertes Benzoeharz in der Wärme in einem gleichen Volum Weingeist von 90 bis 95 Proc., vermischt die Flüssigkeit noch heifs nach und nach mit rauchender Salzsäure, bis das Harz gefällt zu werden anfängt, und destillirt, so lange es die Consistenz des Rückstandes erlaubt. Der erkaltete Rückstand wird von neuem mit Wasser destillirt, so lange noch Tropfen von Benzoevinester übergehen, das Salzsäure, Weingeist und Benzoevinester haltende Destillat wird mit Kalilauge so lange digerirt, bis aller Benzoevinester zersetzt ist, und

aus der Flüssigkeit die Benzoesäure durch Salzsäure gefällt. Wöhler. — e. Man rührt ein Gemenge von 4 Th. gepulvertem Benzoeharz und 1 Th. krystallisirtem kohlensauren Natron mit Wasser zum dünnen Brei an und erwärmt 3 Stunden lang unter beständigem Umrühren so gelinde, dass das Harz nicht zusammenballt (auf 40 bis 60°), kocht dann die Masse mit mehr Wasser auf, giefst die Flüssigkeit ab und wäscht die zusammengeballte Harzmasse mit Wasser. Die kohlensaures, benzoesaures und Harz-Natron haltende Flüssigkeit wird kochend mit Schwefelsäure neutralisirt, durch einen kleinen Ueberschuss das Harz ausgefällt, abfiltrirt und aus dem Filtrat durch Schwefelsäure die Benzoesäure ausgeschieden, welche beim Erkalten krystallisirt. Bucholz. — f. Man mischt 4 Th. gepulverte Benzoe mit 2 Th. Kalkhydrat, digerirt einige Stunden mit 40 Th. Wasser, lässt zuletzt 1/2 Stunde lang kochen und filtrirt die benzoesauren Kalk haltende Flüssigkeit von dem in Wasser unlöslichen Harzkalk. Das Filtrat mit dem Waschwasser wird stark eingedampft, darauf mit überschüssiger Salzsäure zersetzt und die beim Erkalten auskrystallisirte Säure mit wenig kaltem Wasser gewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Scheele. Gleiche Theile feingeriebenes Benzoeharz und Kalkhydrat werden in einer Reibschale aufs Innigste zusammengemischt, das Gemenge mit 40 Th. Wasser einige Stunden lang gekocht, filtrirt, das Filtrat auf 1/3 abgedampft und mit Salzsäure versetzt. Nimmt man weniger Kalk, so bäckt das Gemisch zusammen und die Ausziehung der Benzoesäure ist unvollständig. Geiger (*Handb. d. Ph.*, 5. Aufl., 668). Lg. — 8 Th. gepulvertes Benzoeharz und 2 Th. Kalkhydrat mit 16 Th. Wasser zum dünnen Brei angerührt, werden 24 Stunden lang digerirt unter öfterm Umschütteln und Erneuerung des verdampften Wassers, mit noch 100 Th. Wasser versetzt, unter fortwährendem Umrühren gekocht, bis ungefähr 30 Th. Wasser verdampft sind, und noch heifs filtrirt; der Rückstand wird mit 50 Th. Wasser ausgekocht, die Flüssigkeit filtrirt und mit dem ersten Filtrat eingedampft, bis noch 32 Th. Flüssigkeit übrig sind. Diese wird unter beständigem Umrühren so lange mit Salzsäure versetzt, als eine weifse Trübung entsteht. Die beim Erkalten ausgeschiedene und ausgepresste Benzoesäure wird aus der 20fachen Gewichtsmenge kochenden Wassers umkrystallisirt. Man erhält so aus dem Harz 12,5 bis 18,5 Proc. Säure. Wittstein. Diese Methode ist der Weise e. vorzuziehen, da die Ausbeute gröfser und das Präparat reiner ist. Berzelius, Euler u. Herberger, Frickhinger Wittstein (*Repert.* 57, 399), Bley u. Diesel (*N. Arch.* 43, 17).

2. *Aus dem Kraut von Asperula odorata.* — Das Pulver des trocknen in der Blüthe gesammelten Krauts wird mit 4 Th. kaltem Weingeist von 85° Tralles ausgezogen und mittelst Auspressens und wiederholten Aufgiefsens völlig erschöpft. Die dunkelgrüne, ins Rothbraune schillernde Flüssigkeit wird bis auf 1/8 destillirt, der sauer reagirende, angenehm nach *Melilotus* riechende Rückstand mit Wasser gekocht, um flüchtiges Oel und Weichharz abzuscheiden, und heifs filtrirt. Das Filtrat liefert beim Verdunsten krystallisirte Benzoesäure (aus 16 Unzen Kraut 12—15 Gr.). Voget (*N. Br. Arch.* 3, 291).

3. *Aus Hippursäure.* — Man kocht Hippursäure 1/2 Stunde lang mit concentrirter Salzsäure und wäscht die ausgeschiedene Benzoesäure mit kaltem Wasser. Dessaignes. —

Die durch Sublimation nach Mohr und die nach 1, d. dargestellte Säure ist rein bis auf Spuren eines flüchtigen Oeles, welches ihr einen vanilleähnlichen Geruch ertheilt, welchem beim pharmaceutischen Gebrauch Wichtigkeit beigelegt wird. Die nach den andern

Methoden erhaltene Säure ist zuweilen gefärbt. Die Reinigung von riechenden oder färbenden Stoffen kann auf folgende Weise geschehen: a. Durch Sublimation. Hierbei wird die Säure nicht ganz geruchlos. — b. Durch Digeriren der Lösung in Wasser (oder in Weingeist, DÖRFURT) mit Kohle, STOLTZE, LOWITZ. — c. Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Schwefelsäure, welche das Oel zurückhält, RIGHINI, WINCKLER, EULER u. HERBERGER. — d. Durch Auflösen in Weingeist und Fällen durch Wasser. GIESE. — e. Man vertheilt 1 Th. rohe Säure in 8 Th. Wasser und setzt Ammoniak hinzu bis zur Lösung, digerirt die Lösung mit durch Salzsäure gereinigter Thierkohle, filtrirt und zersetzt durch Salzsäure, löst die ausgeschiedene, mit kaltem Wasser gewaschene und ausgepresste Säure in Weingeist und fällt sie daraus durch Wasser. JANSSENS (*J. Chim. med.* 18, 263). — f. Verbindet man die rohe Säure mit Kalkerde und leitet Kohlensäure durch die Lösung, so scheidet sich kohlensaurer Kalk und Harz aus. Das Filtrat zur Trockne verdampft, den Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung durch Salzsäure zersetzt gibt reine Benzoesäure. BOUILLON LAGRANGE (*J. Pharm.* 7, 204).

Eigenschaften. 1. Aus einer Auflösung von neutralem kohlensauren Ammoniak krystallisirt die Benzoesäure beim freiwilligen Verdunsten des Ammoniaks in schönen geraden rhombischen Säulen. WACKENRODER (*J. pr. Chem.* 23, 204). [War dies nicht saures Salz? L.] Die sublimirte Benzoesäure bildet weifse undurchsichtige perlglänzende Nadeln und Blättchen; nach LAURENT sechsseitige Säulen, welche von Rhomben mit 40° und 140° abzuleiten sind. (*Rev. scient.* 9, 33). Aus Zimmtöl schiefst sie in durchsichtigen sechsseitigen Säulen mit 2 breiteren Seitenflächen an. BUCHNER. Beim Krystallisiren aus ihrer erkaltenden Lösung in Wasser bilden sich Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten scheiden sich Blätter aus. BERZELIUS (*Lehrb.* 4, 312). — Dampfdichte 4,27. MITSCHERLICH. Schmilzt bei 120,5° wie Fett, beim Erstarren wird sie strahlig krystallisch; bei 145° fängt sie an stark zu verdampfen und kommt bei 239° ins Kochen. Die Dämpfe reizen die Augen zu Thränen und erregen Husten. Sie röthet Lackmus, nicht Veilchensaft. In reinem Zustande geruchlos; schmeckt schwach, aber anhaltend sauer und warm.

			BERZELIUS.	WÖHLER u. LIEBIG.	ERDMANN u. MARCHAND.	DUMAS u. STAS.	DEVILLE.
14 C	84	68,85	68,85	69,02	68,83	68,96	69,0
6 H	6	4,92	4,99	5,03	4,97	4,95	5,4
4 O	32	26,23	26,16	25,95	26,20	26,09	25,6
$C^{14}H^6O^4$	122	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,0

	Maafs.	Dampfdichte.
C-Dampf	14	5,8240
H-Gas	6	0,3658
O-Gas	4	2,2186
Säuredampf	2	8,4084
	1	4,2042

ERDMANN u. MARCHAND untersuchten die Säure aus Pferdeharn, DEVILLE aus Tolubalsam.

Die Radicaltheorie nimmt eine hypothetisch trockne Benzoesäure $= C^{14}H^5O^3 = Bz$ an. — Nach MITSCHERLICH ist die Benzoesäure eine gepaarte Verbindung von Benzin und Kohlensäure: $C^{14}H^6O^4 = C^{12}H^6 + 2\,CO^2$.

Zersetzungen. Wird Benzoesäure mit grob gepulvertem Bimstein

in einer Retorte erhitzt und die Dämpfe durch ein mit Bimsteinstückchen gefülltes glühendes Rohr geleitet, so zerfällt sie bei langsamer Zersetzung vollständig in Kohlensäuregas und Benzin ($C^{14}H^6O^2 = 2CO^2 + C^{12}H^6$). Bei zu starkem Erhitzen entstehen auch brenzliche Producte, Naphtalin, Kohlenoxydgas und Kohle. BARRESWILL u. BOUDAULT (*N. J. Pharm.* 5, 265). — BOUILLON LEGRANGE (*J. Pharm.* 7, 200; *N. Tr.* 6, 2, 343) erhitzte Benzoesäure mit geglühter Alaunerde in einer Retorte; zuerst sublimirten sich Nadeln, dann gelbe Körnchen unter Entwicklung von Kohlenwasserstoff und Kohlensäure nebst Geruch nach Blausäure. Bei einer Destillation ging ein Oel über vom Geruch des Bittermandelöls [Benzin?] — Beim Leiten von Benzoesäuredämpfen durch ein mit Eisen gefülltes glühendes Rohr entsteht ein gelbes brenzliches und nach bittern Mandeln riechendes Oel, welches aus dem Wasserbade destillirt, Theer lässt, während Benzin übergeht. Bei schwachem Erhitzen entsteht hierbei Kohlensäure, bei starkem Kohlenoxydgas. F. D'ARCET (*Ann. Chim. Phys.* 66, 97).

2. An der Luft erhitzt, verbrennt die Benzoesäure ohne Rückstand mit leuchtender rufsender Flamme. — Mit der Platinspirale zeigen die Dämpfe der Benzoesäure die langsame Verbrennung. H. MILLER (*Phil. Ann.* 12, 21).

3. Trocknes *Chlor*gas wirkt auf trockne Benzoesäure im Schatten nur sehr langsam ein; im Sonnenlicht entsteht allmälig eine feuchte, zähe, klebrige, röthliche Masse, aus welcher kohlensaures Kali Chlorbenzoesäure auszieht, eine braune, rothe Substanz lassend, welche an der Luft harzig wird, und einen eigenthümlichen der Benzoe entfernt ähnlichen Geruch besitzt und Chlor enthält. HERZOG (*N. Br. Arch.* 22, 15). — Bei Gegenwart von Wasser wird die Benzoesäure durch Chlor nicht merklich zersetzt. LIEBIG. — Beim Einleiten von Chlorgas in heifse wässrige Benzoesäure entstehen verschiedene Säuren, in welchen 1, 2 oder 3 At. Wasserstoff durch Chlor vertreten sind. STENHOUSE (*Ann. Pharm.* 55, 10). — Beim Sättigen einer Lösung von Benzoesäure in überschüssiger Kalilauge mit Chlorgas entsteht Chlornicensäure, $C^{12}ClH^5O^4$ (V, 649). ST. EVRE (*N. Ann. Chim. Phys.* 25, 486). — 4. Flüssiges *Brom* mit Benzoesäure in einem verschlossenen Gefäfse den Sonnenstrahlen ausgesetzt, wirkt rascher ein als das Chlorgas; es entsteht eine bröckliche gelbe Masse, aus welcher kohlensaures Kali *Brombenzoesäure* auszieht, während sich ein grünliches bromhaltiges Oel abscheidet, welches an der Luft fest und harzähnlich wird. HERZOG.

5. Beim Schütteln mit kalter starker *Salpetersäure* löst sich die Benzoesäure nur wenig auf; sie erhebt sich an die Oberfläche der Flüssigkeit und gibt keinen Bodensatz (von Nitrobenzoesäure). E. KOPP (*Ann. Chim.* 1849, 149). — Beim Erhitzen mit Salpetersäure entsteht *Nitrobenzoesäure* und Wasser ($C^{14}H^6O^4 + NO^5 = C^{14}(NO^4)H^5O^4 + HO$). MULDER (*J. pr. Chem.* 19, 362). Die Einwirkung findet sogleich statt; wenn sich dabei salpetrige Dämpfe entwickeln, so rühren diese von der weitern Einwirkung der Salpetersäure auf die Nitrobenzoesäure her. MITSCHERLICH (*J pr. Chem.* 22, 196) — Beim Destilliren von Benzoesäure mit Salpetersäure entwickelt sich noch vor dem Kochen etwas Salpetergas, welches aber bald wieder aufhört; die Säure löst sich mit gelber Farbe. Gegen Ende der Einwirkung zeigt sich noch viel Salpetergas. Das Destillat besteht gröfstentheils aus Salpetersäure, die den Geruch nach Blausäure zeigt, welche sich aber nicht darin nachweisen lässt, der Rückstand hält Benzoesäure [Nitrobenzoesäure L.] und Spuren von Oxalsäure. BOUILLON LAGRANGE (*J. Pharm.* 7, 200).

6. Beim Kochen mit wässrigem *Chlorkalk* liefert die Benzoesäure drei verschiedene Säuren, in denen 1, 2 oder 3 At. Wasserstoff durch Chlor vertreten sind, $C^{14}ClH^5O^4$, $C^{14}Cl^2H^4O^4$ und $C^{14}Cl^3H^3O^4$. Dasselbe geschieht beim Kochen von Benzoesäure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure. STENHOUSE (*Ann. Pharm.* 55, 10). — FIELD (*Ann. Pharm.* 65, 55) erhielt durch Kochen von Benzoesäure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure Chlorbenzoesäure, $C^{14}ClH^5O^4$.

7. *Fünffach-Chlorphosphor* wirkt in der Kälte auf Benzoesäure nicht ein, aber heftig bei gelindem Erwärmen; Salzsäure entweicht und es entsteht ein Gemisch von Chlorphosphorsäure und Chlorbenzoyl. ($PCl^5 + C^{14}H^6O^4 = PCl^3O^2 + HCl + C^{14}H^5ClO^2$. CAHOURS.

8. Mit wasserfreier *Schwefelsäure* bildet die Benzoesäure Benzoeschwefelsäure. In Vitriolöl löst sie sich unzersetzt auf.
Wässrige Chromsäure wird durch Benzoesäure nicht reducirt.

9. Mit *Kalium* oder *Natrium* zersetzt sich die Benzoesäure erst weit über den Schmelzpunct der Metalle ohne Lichtentwicklung zu Kohle und Alkali.

10. Im *thierischen Organismus* wird die Benzoesäure in Hippursäure verwandelt. WÖHLER, URE, KELLER, GARROD, SCHWARZ, MARCHAND.

Verbindungen. In kaltem Wasser ist die Benzoesäure wenig löslich (in 200 Th. BUCHOLZ, in 480 Th. LICHTENSTEIN, in 500 Th. BERGMANN); sie löst sich in 24 Theilen kochendem, BERGMANN, LICHTENSTEIN, DIRFURT, in 124,5 Th. BUCHOLZ, in 30 Th. TROMMSDORFF. Sie löst sich leicht in Wasser, wenn $1\frac{1}{2}$ Th. phosphorsaures oder 4 Th. schwefelsaures Natron zugefügt sind. URE (*Repert.* 75, 64). In Vitriolöl löst sich die Benzoesäure leicht auf, aus der farblosen Lösung wird sie durch Wasser unverändert gefällt.

Benzoesaure Salze, Benzoates. — Die Benzoesäure zersetzt die kohlensauren Salze. Aus einer weingeistigen Lösung von benzoesaurem Kali wird durch Kohlensäuregas kohlensaures Kali gefällt. LIMPRICHT u. LIST. — Von den meisten Säuren wird die Benzoesäure aus ihren Salzen ausgeschieden. — Die meisten benzoesauren Salze sind krystallisirbar. Sie enthalten auf 1 At. Base entweder 1 oder 2 At. Säure. Die meisten einfachbenzoesauren Salze liefern bei der trocknen Destillation Benzin, Benzophenon, Naphtalin (oder damit polymere Verbindungen), unzersetzte Benzoesäure und kohlensaures Metalloxyd. — Werden sie mit Phosphorsäure erhitzt, so sublimirt unzersetzte Benzoesäure. — Fast alle benzoesaure Salze sind in Wasser löslich, und zwar die meisten leicht. Viele lösen sich auch in Weingeist. Da die benzoesauren Salze meistens in Wasser leichter löslich sind als die freie Benzoesäure, so wird aus ihren Auflösungen beim Zusatz starker Säuren die Benzoesäure ausgeschieden, indem anfangs eine milchige Trübung entsteht und darauf die Säure auskrystallisirt. Die schwer löslichen Salze lösen sich nach LECANU u. SERBAT (*J. Pharm.* 9, 89) leicht in wässrigem essigsauren Kali und Natron, und in salpetersaurem Natron, nicht in salpetersaurem Kali oder in schwefelsaurem oder salzsaurem Natron.

Benzoesaures Ammoniak. — a. *Einfach.* Man löst Benzoesäure in der Wärme in concentrirtem wässrigen Ammoniak bis beinahe zur Sättigung und lässt erkalten, oder man lässt eine verdünntere Auflösung von Benzoesäure in Ammoniak verdunsten und setzt von Zeit zu Zeit etwas Ammoniak hinzu. — Krystallisirt schwierig fadenförmig,

schmeckt scharf. Ist nach TROMMSDORFF sublimirbar, wird nach BERZELIUS schon beim Abdampfen zu saurem Salz. Verwandelt sich beim Erhitzen in der Retorte in Benzonitril und Wasser. ($C^{14}(NH^4)H^5O^4 = C^{14}H^5N + 4HO$.) Schmilzt beim Erhitzen, stöfst Dämpfe von Benzoesäure aus und lässt keinen Rückstand. URE (*Repert.* 75, 64). — Liefert über dunkelglühenden Baryt geleitet, Benzonitril und einen krystallischen Körper. LAURENT u. CHANCEL (*Compt. chim.* 1849, 117). — Zerfliefst an der Luft, LICHTENSTEIN, ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, TROMMSDORFF, weniger leicht in Weingeist als die Kalisalze, BERZELIUS.

b. *Saures.* Entsteht, wenn eine Lösung von a freiwillig verdunstet, wobei es in grofsen unregelmäfsigen Krystallen anschiefst, während ein Theil an den Rändern efflorescirt. Wird die Auflösung von a gekocht, so entweicht Ammoniak, und das saure Salz scheidet sich in federförmig vereinigten Nadeln oder in Körnern aus, je nachdem die Auflösung mehr oder weniger schnell erkaltet. Ist schwer in Wasser und in absolutem Weingeist weniger löslich als a. BERZELIUS.

Benzoesaures Kali. — a. *Einfach.* — Krystallisirt aus der heifs gesättigten weingeistigen Lösung in büschelförmig vereinigten Nadeln; wenn es sich daraus in der Hitze ausscheidet, in perlglänzenden Blättchen. Aus wässriger Lösung krystallisirt es schwer in federartig vereinigten Nadeln. Beim freiwilligen Verdunsten effloresciren die Lösungen. — Kali genau mit Benzoesäure gesättigt liefert ein Salz, welches in zarten Spiefsen anschiefst und in feuchter Luft zerfliefst [weil Kali haltend L.]; fügt man etwas mehr Säure hinzu, so erhält man dieselben Krystalle, sie bleiben aber an der Luft trocken. TROMMSDORFF (*A. Tr.* 1, 162). — Benzoesaures Kali ist aus Wasser schwer krystallisirbar, krystallisirt aus wasserfreiem Weingeist in fettähnlichen Massen. LICHTENSTEIN, BERZELIUS (*N. Gehl.* 2, 277). — Schmeckt scharf, etwas brennend. BERZELIUS. — Verliert in der Wärme des Wasserbades 1 At. Wasser. BERZELIUS. — Sehr leicht löslich in Wasser. Gibt beim Destilliren mit arseniger Säure Benzin. F. D'ARCET.)

b. *Zweifach.* — Entsteht bei Gegenwart von überschüssiger Säure, BERZELIUS; ist im Rückstand von der Bereitung der wasserfreien Essigsäure aus Chlorbenzoyl und essigsaurem Kali enthalten und krystallisirt nach dem Waschen mit Wasser aus der Lösung in kochendem Weingeist in schönen perlglänzenden Blättern. GREGORY. — Hält 13,4 Proc. Kalium (die Formel verlangt 13,8 Proc.). GREGORY. — Lässt beim Erhitzen einfachsaures Salz. BERZELIUS. — Löst sich in 10 Th. Wasser, BERZELIUS, und in vielem siedenden Weingeist, GREGORY.

Benzoesaures Natron. — Etwas verwitternde, in Wasser und wenig in kochendem Weingeist lösliche Spiefse. LICHTENSTEIN, TROMMSDORFF, BERZELIUS.

Benzoesaures Lithon. — Weifse undurchsichtige amorphe Masse; leicht in Wasser löslich, an der Luft nicht zerfliefsend. C. G. GMELIN. — Ist leicht löslich und trocknet zu einer weifsen, an der Luft feucht werdenden Salzmasse ein. BERZELIUS.

Benzoesaurer Baryt. — Zarte, luftbeständige, schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser lösliche Nadeln. TROMMSDORFF. — Grofse Tafeln, welche bei 100° undurchsichtig werden und 47,07 Proc. Baryt halten. PLANTAMOUR. — Verliert bei 110° 2 At. Wasser. LIMPRICHT (Privatmittheilung).

			Limpricht.
BaO	76,6	36,90	36,60
$C^{14}H^5O^3$	113	54,43	54,43
2 HO	18	8,67	8,97
$C^{14}BaH^5O^4$	207,6	100,00	100,00

Benzoesaurer Strontian. — Dem Barytsalz ähnlich; die Krystalle verlieren an der Luft ihren Glanz, ohne zu verwittern, lösen sich wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser. Berzelius.

Benzoesaure Kalkerde. — Bald seidenglänzende büschelförmig oder federförmig vereinigte Nadeln, bald Körner. Berzelius. Lange, dicke, sehr glänzende Nadeln. Plantamour.

			Plantamour.
CaO	28,1	17,66	17,68
14 C	84	52,60	51,85
7 H	7	4,40	4,05
5 O	40	26,34	26,42
$C^{14}H^5O^3,CaO+2Aq$	159,1	100,00	100,00

Schmeckt süfslich und scharf. Wird in der Hitze flüssig und gibt bei der trocknen Destillation Benzin, Benzon (Benzophenon, Chancel), Naphtalin, benzoesauren und kohlensauren Kalk. Peligot. — Löst sich in 29 Th. kaltem Wasser. Bucholz, Lichtenstein.

Benzoesaure Bittererde. — Kurzfedrige, bitterlich stechend schmeckende, etwas verwitternde, leicht in Wasser lösliche Krystalle. Lichtenstein, Trommsdorff.

Benzoesaures Ceriumoxydul. — Ueberschüssiges benzoesaures Kali oder Ammoniak erzeugt in der Lösung der Ceriumoxydulsalze einen bleibenden käsigen Niederschlag. Berzelius. Beim Kochen von Ceroxydulhydrat mit wässriger unreiner Benzoesäure bleibt eine Verbindung von Ceriumoxydul, Benzoesäure und Harz ungelöst, die Lösung gibt beim Abdampfen zuerst Krystalle von Benzoesäure, dann reines benzoesaures Ceriumoxydul in weifsen Krystallkörnern. Berzelius u. Hisinger.

Benzoesaure Yttererde. — Benzoesaures Ammoniak gibt mit salzsaurer Yttererde einen dicken, in Wasser wenig löslichen (nach Berzelius unlöslichen) Niederschlag. Hisinger. — Concentrirte Auflösungen von Yttererdesalzen geben mit benzoesauren Alkalien nicht sogleich einen Niederschlag, steht aber das Gemisch einige Zeit an einem warmen Ort, so scheidet sich benzoesaure Yttererde als weifses Pulver ab. Verdünnte Lösungen geben nach dem Eindampfen das Salz in kleinen Krystallkörnern, welche unter dem Mikroskop als aus kugelförmig vereinigten 4seitigen Säulen bestehend erscheinen. Scheint kein Wasser zu enthalten. Löst sich in 89 Th. kaltem Wasser, leichter in warmem. Berlin.

Benzoesaure Süfserde. — a. *Halb.* — Fällt bei doppelter Zersetzung der halbsauren Süfserdesalze mit benzoesauren Alkalien nicht sogleich nieder, nach einigen Augenblicken aber scheidet sich ein gallertartiger Niederschlag aus, welcher bei Zusatz von Wasser oder durch Kochen nicht gelöst wird.

b. *Einfach.* — Neutrale Süfserdesalze werden durch benzoesaure Alkalien nicht gefällt. Aus dem Gemisch schiefsen beim freiwilligen

Verdunsten zuerst Krystalle an, welche der Benzoesäure ähnlich sind und nur wenig Süfserde enthalten, dann erstarrt die Masse zu einer Gallerte, welche einfachbenzoesaure Süfserde zu sein scheint. BERZELIUS.

Benzoesaure Alaunerde. — Bildet beim Vermischen einer etwas concentrirten Lösung von Alaunerdesalzen mit benzoesaurem Kali einen käsigen krystallischen Niederschlag. Schmeckt herb. Röthet Lackmus. LICHTENSTEIN, TROMMSDORFF. Ziemlich leicht löslich in Wasser. HISINGER. Die heifs gesättigte Lösung gesteht beim Erkalten zu einer krystallischen Masse. BERZELIUS.

Benzoesaure Zirkonerde. — Benzoesaures Kali fällt aus Zirkonerdesalzen ein blaugraues, wenig in Wasser lösliches Pulver. HISINGER.

Benzoesaure Alkalien fällen nicht die Vanadoxydsalze. BERZELIUS.

Benzoesaures Chromoxydul. — Einfach-Chlorchrom gibt mit benzoesaurem Kali einen hellen graurothen Niederschlag, der an der Luft blaugrün wird. — Im Vacuum über Vitriolöl oder im Wasserstoffgasstrom bei 100° getrocknet wird er unter Wasserverlust aschgrau. MOBERG (*J. pr. Chem.* 44, 330).

	Getrocknet.		MOBERG.
CrO	36	24,16	23,47
14 C	84	56,37	56,03
5 H	5	3,36	3,42
3 O	24	10,11	17,08
$C^{14}CrH^5O^4$	149	100,00	100,00

Benzoesaures Uranoxyd. — Durch doppelte Affinität. Blassgelb, sehr wenig in Wasser löslich. RICHTER.

Benzoesaures Manganoxydul. — Wasserhelle, luftbeständige, erst süfs und herb, dann bitterlich schmeckende Nadeln, in 20 Th. kaltem Wasser, viel leichter in heifsem löslich. JOHN. Schwer löslich in Weingeist. TROMMSDORFF.

			JOHN.
MnO	35,6	22,59	24
$C^{14}H^5O^3$	113	71,70	
HO	9	5,71	
$C^{14}MnH^5O^4 + Aq$	157,6	100,00	

Arsenige Säure löst sich leicht in heifser wässriger Benzoesäure, die Auflösung liefert verwitternde, saure und etwas stechend schmeckende, federförmige Krystalle, bei mäfsiger Hitze sublimirbar, bei stärkerer Hitze zersetzt werdend, leicht in heifsem Wasser löslich. — Durch Calcination erhaltenes *Antimonoxyd* löst sich in wässriger Benzoesäure leicht auf und liefert eine blättrige weifse luftbeständige, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Masse. TROMMSDORFF. — Mit *Telluroxydsalzen* gibt benzoesaures Ammoniak einen weifsen, fast unlöslichen Niederschlag. HISINGER.

Benzoesaures Wismuthoxyd. — Benzoesaures Ammoniak gibt mit salpetersaurem Wismuthoxyd einen weifsen, in Wasser zum Theil löslichen Niederschlag. HISINGER. — Löst sich beim Erwärmen mit überschüssiger Benzoesäure und mit Wasser auf und schiefst beim Erkalten in Nadeln an, welche sich in Wasser und Weingeist unter Abscheidung von Oxyd [basischem Salz?] auflöst. TROMMSDORFF.

Benzoesaures Zinkoxyd. — Baumförmige, verwitternde, süfslichherb schmeckende, leicht in Wasser und Weingeist lösliche Krystalle. TROMMSDORFF. Benzoesaures Ammoniak fällt nicht den Zinkvitriol. HISINGER.

Benzoesaures Kadmiumoxyd. Wässrige Benzoesäure löst sehr wenig Kadmiumoxydhydrat. Beim Verdunsten der Lösung entsteht neben Krystallen von Benzoesäure ein gelbliches Pulver.

Benzoesaures Zinnoxydul und — Zinnoxyd. — Durch doppelte Affinität erzeugt, sind weifse, in Wasser, besonders in heifsem, lösliche, in Weingeist unlösliche Niederschläge. TROMMSDORFF, HISINGER BERZELIUS.

Benzoesaures Bleioxyd. — a. *Drittel.* — Entseht beim Fällen von Bleiessig mit benzoesaurem Ammoniak oder beim Behandeln von b mit Ammoniak. Weifses Pulver; wasserfrei. BERZELIUS.

			BERZELIUS.
3 PbO	336	74,83	74
$C^{14}H^{5}O^{3}$	113	25,17	26
$C^{14}H^{5}PbO^{4},2PbO$	449	100,00	100

b. *Einfach.* — Bleioxyd löst sich in wässriger Benzoesäure; die Lösung gibt weifse glänzende, in Wasser und Weingeist lösliche Krystallblättchen. TROMMSDORFF. Durch Fällen neutraler Bleisalze mit einfachbenzoesaurem Kali erhält man ein leichtes krystallisches Pulver, welches etwas über 100° schmilzt und 3,79 Proc. Wasser (1 At.) verliert. Löst sich beim Kochen mit verdünnter Essigsäure und scheidet sich beim Erkalten in glänzenden, der freien Säure ähnlichen Krystallschuppen aus. BERZELIUS.

			BERZELIUS.
PbO	112	47,86	46,49
$C^{14}H^{5}O^{3}$	113	48,28	49,66
HO	9	3,86	3,85
$C^{14}H^{5}PbO^{4} + Aq$	234	100,00	100,00

Benzoesaures und essigsaures Bleioxyd. — Beim Digeriren von benzoesaurem Bleioxyd mit Bleiessig wird der lockere pulverige Niederschlag allmälig schwer und krystallisch und es lässt sich darin Essigsäure nachweisen. VARRENTRAPP (*Ann. Pharm.* 35, 79).

			VARRENTRAPP.
8 Pb	894,4	80,61	81,01
22 C	132	11,94	12,09
11 H	11	0,97	1,01
9 O	72	6,48	6,89
$2PbO,C^{14}H^{5}O^{3}+2(3PbO,C^{4}H^{3}O^{3})$	1109,4	100,00	100,00

Benzoesaures Eisenoxydul krystallisirt in Nadeln, welche an der Luft verwittern und gelb werden. In Wasser und Weingeist löslich. Benzoesaures Ammoniak fällt Eisenoxydulsalze nicht. BERZELIUS.

Benzoesaures Eisenoxyd. — a. *Ueberbasisches.* — *α.* Versetzt man eine Lösung von Eisenchlorid mit so viel Ammoniak, dass sie tief dunkelroth wird und nach einigen Stunden etwas Eisenoxyd ungelöst am Boden liegt und fügt darauf neutrales benzoesaures Alkali hinzu, so entsteht ein sehr voluminoser fleischfarbener Niederschlag. In Wasser unlöslich. Wird von kaltem Wasser nicht zersetzt. BERZELIUS.

			HISINGER.	THOMSON.
$2\ Fe^{2}O^{3}$	160	25,24	24	25
$3\ C^{14}H^{5}O^{3}$	339	33,47		
15 HO	135	21,29		
$2Fe^{2}O^{3},3C^{14}H^{5}O^{3} + 15\ Aq$	634	100,00		

[BERZELIUS nimmt in der Zusammensetzung nur 12 At. Wasser an; hiernach müsste die Verbindung 26,34 Eisenoxyd enthalten. L.]

β. — Bleibt zurück beim Behandeln von b mit kaltem Wasser. BERZELIUS.

b. *Basisches.* — Wird zu einer Lösung von Eisenoxyd so viel Alkali gemischt, dass sie gelb wird, so wird durch neutrales benzoesaures Alkali eine röthlichweifse Masse gefällt, welche in der salzhaltigen Flüssigkeit unlöslich ist; beim Waschen auf dem Filter mit Wasser wird sie dunkler und es läuft eine ein saures Salz haltende Flüssigkeit hindurch, während eine basischere Verbindung zurückbleibt. BERZELIUS.

c. *Dreifach.* — Eine Auflösung von Eisenoxyd in wässriger Benzoesäure liefert gelbe Krystallnadeln, welche von Wasser oder Weingeist mit Zurücklassung von basischem Salz gelöst werden. TROMMSDORFF, BERZELIUS.

d. *Saures.* — Entsteht beim Behandeln von b mit Wasser, während a, β zurückbleibt. BERZELIUS.

Benzoesaures Kobaltoxydul und *benzoesaures Nickeloxydul* sind in Wasser löslich und können krystallisirt erhalten werden, das Kobaltsalz ist roth, das Nickelsalz grün, in Weingeist löslich. Wird ihre Auflösung mit Oxyd oder kohlensaurem Oxyd gekocht, so bilden sich basische Salze. BERZELIUS.

Benzoesaures Kupferoxyd. — Beim Vermischen von benzoesauern Alkalien mit Kupferoxydsalzen entsteht ein bläulicher Niederschlag, der beim Trocknen schön grün wird und in Wasser etwas löslich ist. BERZELIUS. Unlöslich in Weingeist. TROMMSDORFF. Bildet, aus heifser Lösung von Kupfervitriol gefällt, ein lockeres Haufwerk von blaugrünen Nadeln. ETTLING. Hält kein Wasser. MITSCHERLICH. Löst sich beim Erwärmen in verdünnter Essigsäure und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln. Gibt bei der trocknen Destillation Benzin, Carbolsäure, Benzoesäure, benzoesaure Carbolsäure und ein bei 260° siedendes Oel, welches beim Erhitzen mit Vitriolöl in Carbolsäure und einen krystallisirbaren Kohlenwasserstoff $C^{10}H^4$ zerfällt. ETTLING, LIST u. LIMPRICHT. Bei niedriger Temperatur bleibt im Rückstand salicyligsaures Kupferoxydul. ETTLING.

Benzoesaures Quecksilberoxydul. — Durch Fällen von Quecksilberoxydulsalzen mit wässriger Benzoesäure oder benzoesauren Alkalien. Weifser, sehr voluminoser, krystallischer, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag. HISINGER, HARFF. Färbt sich am Lichte leicht gelb. Wird beim Erhitzen dunkelgelb, bläht sich stark auf, wird grau, dann wieder weifs. Beim raschen Erhitzen findet ein plötzliches Erglühen der Masse statt, und es bleibt poröse Kohle zurück. Hierbei verflüchtigt sich anfangs etwas unzersetzte Benzoesäure, so dass ein basisches Salz zurückbleibt; darauf bilden sich brenzliche und Quecksilberdämpfe. BURCKHARDT (*N. Br. Arch.* 11, 250). Sublimirt zum Theil unzersetzt in weifsen federförmigen Krystallen [wenn diese keine Benzoesäure sind. GM.] und gibt aufserdem Quecksilberdämpfe und Kohle. HARFF.

			HARFF.
Hg^2O	208	64,75	64,01
$C^{14}H^5O^3$	113	35,25	
$C^{14}Hg^2H^5O^4$	321	100,00	

Unlöslich in kaltem Wasser, in Weingeist und in Aether. Löst

sich in wässriger Benzoesäure, HARFF, ist in wässriger Benzoesäure und in benzoesaurem Ammoniak oder Kali unlöslich, BURCKARDT. Löst sich in concentrirten Lösungen von essigsauren Alkalien und Kochsalz. Wird von kochendem Wasser, HARFF, und Weingeist, BURCKHARDT, zersetzt unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber.

Benzoesaures Quecksilberoxyd. — a. *Basisch.* — *α.* Wird Benzoesäure mit Wasser und überschüssigem Quecksilberoxyd gekocht, so bildet sich ein leichtes weifses Krystallpulver, welches sich leicht durch Schlämmen vom Quecksilberoxyd trennen lässt. Unlöslich in Wasser und Weingeist. Sublimirt nach TROMMSDORFF in federartigen Krystallen. — *β.* Das neutrale Salz wird durch anhaltendes Kochen mit concentrirten Lösungen von kohlensaurem Kali oder Natron oder phosphorsaurem Natron in gelbes basisches Salz verwandelt. Unlöslich in Wasser. Wird durch wässrige Benzoesäure in b verwandelt. BURCKHARDT.

b. *Einfach.* — Man fällt Sublimatlösung durch benzoesaure Alkalien, HARFF (*N. Br. Arch.* 5, 285), oder essigsaures Quecksilberoxyd durch wässrige Benzoesäure, BURCKHARDT. Beim Zersetzen von essigsaurem Quecksilberoxyd durch benzoesaure Alkalien bleibt ein Theil des benzoesauren Quecksilberoxyds in essigsaurem Alkali gelöst. Weifser voluminoser Niederschlag, der allmälig krystallisch wird, HARFF, aus zarten Nadeln besteht, BURCKHARDT. Schwärzt sich nicht am Licht. BURCKHARDT (*N. Arch.* 11, 277).

			HARFF.	BURCKHARDT.
HgO	108	46,95	45,33	46,00
$C^{14}H^5O^3$	113	49,14		
HO	9	3,91	3,3	
$C^{14}HgH^5,O^4 + Aq$	230	100,00		

Sublimirt im Glasrohr zum Theil unzersetzt in weifsen federförmigen Krystallen [Benzoesäure? GM.] und liefert zugleich Quecksilber und Kohle. HARFF. Zerfällt beim Erhitzen in Benzoesäure, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Quecksilber und Kohle. BURCKHARDT.

Löst sich nicht in kaltem Wasser, aber ziemlich reichlich in heifsem, und scheidet sich daraus beim Erkalten unverändert aus, BURCKHARDT; wird durch kochendes Wasser in unlösliches basisches und in saures Salz zersetzt, welches sich nicht auflöst, HARFF. Weingeist löst einen Theil unter Ausscheidung von basischem Salz, welches sich bei längerem Kochen in Oxyd verwandelt. Ist in Aether unlöslich. BURCKHARDT. Löst sich in 370 Th. Weingeist; zerfällt mit Aether in basisches und saures Salz, welches in 2 Th. Aether löslich ist. HARFF.

Benzoesaures Quecksilberoxydul-Ammoniak. — Man behandelt benzoesaures Quecksilberoxydul mit Ammoniak; das hierbei entstandene schwarze Pulver gewaschen und getrocknet hält 80,90 Proc. Quecksilberoxydul. HARFF. [Entspricht also der Formel $3Hg^2O,C^{14}H^5O^3 + NH^3$, welche 80,21 Proc. Quecksilberoxydul verlangt. HARFF (*N. Br. Arch.* 5, 285) nimmt die Formel $Hg^2O,C^{14}H^5O^3 + NH^3$ an, welche 57,46 Proc. Quecksilberoxydul verlangt. L.] Entwickelt beim Erhitzen Sauerstoffgas [? GM.], Ammoniak, Benzoesäure und Quecksiber. Gibt beim Erwärmen mit Kali Ammoniak. Löst sich nicht in Wasser und Weingeist, löst sich in Essigsäure, indem sich Kugeln von metallischem Quecksilber ausscheiden. HARFF.

Benzoesaures Quecksilberoxyd-Ammoniak. — Beim Behandeln von benzoesaurem Quecksilberoxyd mit Ammoniak entsteht ein weifses Pulver, welches gewaschen und getrocknet 69,92 Quecksilberoxyd hält. HARFF (*N. Br. Arch.* 5, 287). [Die dem Oxydsalz entsprechende Formel $3HgO,C^{14}H^5O^3 + NH^3$ verlangt 67,78 Proc. Quecksilber. HARFF nimmt die Formel $HgO,C^{14}H^5O^3 + NH^3$ an, welche 41,22 Proc. Quecksilberoxydul verlangt.] Beim Erhitzen sublimirt benzoesaures Quecksilberoxyd [? GM.], es entwickelt sich Sauerstoffgas [? GM.] und Ammoniak. Wird mit Kali gelb und entwickelt Ammoniak. Unlöslich in Wasser. Löst sich in 1500 Th. Weingeist und 2000 Th. Aether. HARFF.

Benzoesaures Silberoxyd. — Wird beim Fällen von salpetersaurem Silberoxyd durch benzoesaure Alkalien als weifser schwammiger Niederschlag oder durch Behandeln von Silberoxyd mit wässriger Benzoesäure erhalten. TROMMSDORFF. Der dicke weifse Niederschlag, wird beim Erwärmen mit Wasser etwas krystallisch, löst sich völlig in mehr kochendem Wasser und krystallisirt dann in langen glänzenden Krystallblättchen, welche im Vacuum getrocknet den Glanz nicht verlieren und nicht an Gewicht abnehmen. Schmilzt beim Erhitzen unter Aufblähen und lässt nach dem Verbrennen der Kohle sehr weifses krystallisches Silber. WÖHLER u. LIEBIG. [Das beim Glühen des benzoesauren Silberoxyds zurückbleibende glänzende Silber hält ziemlich viel Kohle. LIEBIG u. RETTENBACHER (*Ann. Pharm.* 38, 130), E. KOPP (*Compt. chim.* 1849, 158).

			WÖHLER u. LIEBIG.	BERZELIUS.
Ag	108	47,16	47,04	46,83
14 C	84	36,68		
5 H	5	2,18		
4 O	32	13,98		
$C^{14}HgH^5O^4$	229	100,00		

Löst sich bei 20° in 1,96 Th. absolutem Weingeist. MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* 22, 194).

Benzoesaures Goldoxyd. — Durch Auflösen des mit Kali gefällten Oxyds in heifser wässriger Benzoesäure; kleine unregelmäfsige Krystalle, luftbeständig, schwer in Wasser löslich, unlöslich in Weingeist. TROMMSDORFF. — Das salzsaure Goldoxyd wird durch benzoesaures Kali nicht gefällt. BERZELIUS.

Benzoesaures Platinoxyd. — Durch Auflösen des Platinoxyds in der Säure. Gelbe, sammtartige Krystalle, im Feuer ein gelbes Pulver lassend [? GM.], schwer löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. TROMMSDORFF. — Benzoesaures Ammoniak fällt die Platinsalze nicht. HISINGER.

Wahrscheinlich sind die von TROMMSDORFF erhaltenen Verbindungen von Benzoesäure mit Goldoxyd und Platinoxyd Doppelsalze. BERZELIUS (*Lehrbuch* 4, 319).

In *Palladiumoxydulsalzen* wird durch benzoesaures Ammoniak ein weifser, in Wasser löslicher Niederschlag erzeugt. HISINGER.

Die Benzoesäure löst sich in 2 Th. kaltem und 1 Th. kochendem absoluten *Weingeist* und in 25 Th. kaltem *Aether*, nicht leichter in heifsem. BUCHOLZ. — Sie löst sich leicht in *fetten* und *flüchtigen Oelen.*

Anhang zu Benzoesäure.

1. Amorphe Benzoesäure.

E. Kopp. *Compt. chim.* 1849, 154.

Parabenzoesäure, *Acide benzoique amorphe.*

Bildung und Darstellung. Wird 1 Th. Benzoe- oder Toluharz mit 6 bis 8 Th. Salpetersäure erhitzt, die nicht so stark ist, dass Nitrobenzoesäure entstehen kann, so findet bald eine heftige Entwicklung von Stickoxydgas und Kohlensäure statt und das Harz quillt zu einer pomeranzengelben Masse auf. Nach beendigter Reaction wird die Masse in eine geräumige Retorte gebracht und destillirt, indem das Uebergegangene von Zeit zu Zeit zurückgegeben wird. Die zuletzt in der Retorte zurückbleibende zähe Flüssigkeit wird mit der 3- bis 4fachen Menge siedenden Wassers vermischt, welches ein gelbes Harz abscheidet; die davon abgegossene Flüssigkeit setzt beim Erkalten ein gelbes Pulver ab, während Pikrinsäure und Salpetersäure gelöst bleiben. Das gelbe Pulver wird von dem anhängenden Farbstoff durch wiederholtes Auflösen in heifsem Wasser und Erkaltenlassen gereinigt, oder mit Kalkmilch gekocht, wobei der harzartige Farbstoff mit Kalkerde verbunden ungelöst bleibt, und das Filtrat durch Salzsäure gefällt.

Eigenschaften. Bildet, völlig gereinigt, ein weifses amorphes Pulver; gewöhnlich ist sie mit einer geringen Menge eines gelben Harzes vermengt, welches in alle Verbindungen mit eingeht, und bildet dann leichte gelbe Krusten oder warzenförmige Krystallkörner (c), schmeckt schwach säuerlich, gewürzhaft, schwach bitter, schmilzt bei 113° zur gelbbraunen Flüssigkeit, kocht bei 256°, bedeckt sich in der Sonne oder bei gelindem Erwärmen mit weifsen Krystallen von Benzoesäure, gibt beim Destilliren reine krystallisirte Benzoesäure, etwas Kohle lassend. (Das durch wiederholtes Reinigen weifs erhaltene Pulver (e) verwandelt sich beim Destilliren ohne Rückstand in krystallisirte Benzoesäure.)

Benzoesäure.		a	b	c	d	e
14 C	68,85	72,95	70,50	69,75	69,10	69,00
6 H	4,92	5,10	4,80	4,85	4,99	5,00
4 O	26,23					
	100,00					

Liefert bei der Destillation mit Kalk Benzin.

Verbindungen. Die Säure von der Zusammensetzung c liefert mit Basen Salze, welche weniger löslich sind als die der reinen Benzoesäure.

Das *Ammoniaksalz* ist gelb gefärbt. Das *Kalksalz* krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten in gelblichen Warzen. Das *Bleisalz*, durch Fällen des Kalksalzes mit Bleizucker oder durch Fällen des Natronsalzes mit salpetersaurem Bleioxyd erhalten, ist ein gelber, nicht krystallischer, unlöslicher Niederschlag, welcher aus $2PbO,C^{14}H^5O^3$ + Harz besteht. Das *Kupfersalz*, durch Fällen des Kalksalzes mit essigsaurem Kupferoxyd erhalten, ist schön grün, amorph, gibt bei der trocknen Destillation Benzoesäure und Benzin, metallisches Kupfer und Kohle lassend. Das Silbersalz, aus salpetersaurem Silberoxyd und dem Ammoniaksalz erhalten, ist dunkelbraun und zerfällt beim Kochen mit Wasser in einen unlöslichen braunen amorphen und einen löslichen, in gelblichen Dendriten krystallisirenden Theil.

Die Säure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Der aus der Säure durch Weingeist und Salzsäure dargestellte Ester ist ein röthliches Oel, schwerer als Wasser, von aromatischem Geruch und bitterm Geschmack, der, nach dem Trocknen destillirt, reinen Benzoevinester gibt.

2. Kohlenbenzoesäure. $C^{15}H^8O^4$.

Plantamour. *Ann. Pharm.* 30, 341.

[Benzoesäure mit etwas Zimmtsäure? Gm.]

Darstellung. 1. Man versetzt Cinnamein mit concentrirtem weingeistigen Kali, verdünnt die seifenähnliche Masse mit Wasser, destillirt wiederholt unter Ersetzung des Wassers, bis aller Zimmtvinester und Peruvin übergegangen ist,

löst den Rückstand in Wasser, und zersetzt die Lösung mit Salzsäure; die ausgeschiedene Zimmtsäure und Kohlenbenzoesäure werden mit kaltem Wasser gewaschen und in heifsem Wasser gelöst, aus welchem beim Erkalten die Zimmtsäure krystallisirt. Die Mutterlauge liefert nach dem Abdampfen zuerst ein Gemisch von blättriger Zimmtsäure und blumenkohlähnlicher Kohlenbenzoesäure, die letzte Mutterlauge nur Kohlenbenzoesäure. — 2. Aus dem durch Salzsäure gefällten Gemenge von Kohlenbenzoesäure und Zimmtsäure sublimirt zwischen 120 und 150° reine Kohlenbenzoesäure.

Eigenschaften. Blumenkohlähnliche Krystallkörner. Schmilzt bei 150°, siedet erst bei 250°, sublimirt wenig unter dem Schmelzpunct in glanzlosen, blumenkohlähnlich vereinigten Körnern.

			PLANTAMOUR.
15 C	90	70,71	70,37
6 H	6	4,62	5,18
4 O	32	24,67	24,45
$C^{15}H^6O^4$	128	100,00	100,00

Verbindungen. Löst sich in Wasser leichter als Benzoesäure.

Die kohlenbenzoesauren Salze krystallisiren in blumenkohlähnlichen, in der Wärme zusammenbackenden Massen.

Kohlenbenzoesaurer Baryt. Durch Auflösen der krystallisirten Säure in heifsem Barytwasser. Hält kein Wasser.

			PLANTAMOUR.
BaO	76.6	38,41	40,07
15 C	90	46,49	46,20
5 H	5	2,53	2,96
3 O	24	12,57	10,77
$C^{15}BaH^5O^4$	195,6	100,00	100,00

Kohlenbenzoesaurer Kalk. Wie das Barytsalz dargestellt.

			PLANTAMOUR.
CaO	28,1	18,00	18,87
15 C	90	57,98	57,96
5 H	5	3,79	3,81
3 O	24	20,23	20,36
$C^{15}CaH^5O^4$	147,1	100,00	100,00

Kohlenbenzoesaures Bleioxyd. Wird bei 100° wachsartig.

			PLANTAMOUR.
PbO	112	48,03	48,29
15 C	90	39,48	39,31
5 H	5	2,14	2,29
3 O	24	10,35	10,11
$C^{15}PbH^5O^4$	231	100,00	100,00

Kohlenbenzoesaures Silberoxyd. Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd. Flockiger Niederschlag. Zersetzt sich beim Abdampfen.

		PLANTAMOUR.
Ag	45,34	45,42
15 C	38,46	37,89
5 H	2,09	2,52
4 O	14,11	14,17
$C^{15}AgH^5O^4$	100,00	100,00

Die Kohlenbenzoesäure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether.*

3. Unterbenzoylige Säure.

LÖWIG u. WEIDMANN. *Pogg.* 50, 105.

Bildung und Darstellung. Das beim Erwärmen von Benzoevinester mit Natrium erhaltene Gemenge (VI, 48) wird mit wasserfreiem Aether ausgewaschen, welcher eine aus Aethernatron und benzoesaurem Natron bestehende Salzmasse ungelöst lässt. Von der dunkelbraunen Flüssigkeit wird der Aether abdestillirt, das zurückbleibende braune Oel (unreiner Unterbenzoyligvinester) löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, wird von wässrigem Kali nur wenig zersetzt, leicht durch weingeistiges Kali, unter Bildung von etwas

benzoesaurem und unterbenzoyligsaurem Kali; wird die alkalische Lösung mit Wasser verdünnt und von der klaren Flüssigkeit der Weingeist abdestillirt, so fällt Salzsäure daraus ein Gemenge von Benzoesäure und unterbenzoyliger Säure. Dieses wird mit Wasser ausgekocht, worin die unterbenzoylige Säure unlöslich ist.

Eigenschaften. Gelbbraun; harzähnlich; in der Kälte von dicker Terpenthinconsistenz, schmilzt sehr leicht im Wasserbade zur durchsichtigen gelben Flüssigkeit. Die weingeistige Lösung röthet schwach Lackmus. Nicht flüchtig.

			Löwig u. Weidmann.
14 C	84	76,37	76,67
6 H	6	5,45	5,60
2½ O	20	18,18	17,73
	110	100,00	100,00

Zersetzt sich bei höherer Temperatur ähnlich wie die Harze. — Scheint durch Salpetersäure oxydirt zu werden.

Löst sich nicht in Wasser; sehr leicht mit gelber Farbe in weingeistigem Kali, durch Säuren unzersetzt fällbar. Wird die Lösung bis zu anfangender Trübung mit Essigsäure neutralisirt, filtrirt und mit Bleizucker gefällt, so entsteht ein gelblichweifser Niederschlag, welcher bei 110° getrocknet hält:

			Löwig u. Weidmann.
PbO	112	52,58	52,90
14 C	84	39,44	39,13
5 H	5	2,35	2,93
1½ O	12	5,63	5,04
	213	100,00	100,00

Die Lösung der Säure in Kali mit Salpetersäure neutralisirt, gibt mit Baryt- oder Kalksalzen einen gelblichen, mit Eisenoxydsalzen einen gelbbraunen, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd oder Sublimat einen weifsen, mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben, beim Erhitzen braun werdenden Niederschlag.

Sulfobenzol.

$C^{14}H^6S^2$.

Cahours (1848). *N. Ann. Chim. Phys.* 23, 336; *J. pr. Chem.* 45, 133.

Bildung. Entsteht bei der Behandlung von Chlorbenzol mit weingeistigem Hydrothionschwefelkalium. ($C^{14}H^6Cl^2 + KS,HS = C^{14}H^6S^2 + KCl + HCl$.)

Weifse perlglänzende Krystallschuppen. Unlöslich in Wasser Schmilzt bei 64° und erstarrt beim Erkalten krystallisch.

			Cahours.
14 C	84	68,89	68,76
6 H	6	4,92	4,97
2 S	32	26,19	26,00
$C^{14}H^6S^2$	122	100,00	99,73

Bräunt sich bei stärkerer Hitze und verflüchtigt sich unter theilweiser Zersetzung. — Wird von Salpetersäure, selbst verdünnter, heftig angegriffen, indem Schwefelsäure und eine in Alkalien lösliche, in gelben Schuppen krystallisirende Substanz entsteht.

Löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Weingeist, daraus beim Erkalten in glänzenden Schuppen anschiefsend.

Iodwasserstoffbenzen.

$C^{14}H^6,HJ$.

Cannizaro (1854). Briefl. Mittheilung.

Wird eine Lösung von Benzalkohol in Schwefelkohlenstoff mit einer gesättigten Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff gemischt

und allmälig Iod hinzugefügt, so bleibt nach Destillation des Schwefelkohlenstoffs aufser Iodphosphor eine die Augen stark reizende Flüssigkeit, welche wahrscheinlich Iodwasserstoffbenzen ist.

Chlorwasserstoffbenzen.

$C^{14}H^6,HCl$.

Cannizaro (1853). *Ann. Pharm.* 88, 130. — Briefliche Mittheilung vom 6. April 1854.

Ether benzhydrochlorique.

Beim Einleiten von Salzsäuregas erwärmt sich der Benzalkohol, wird braun und theilt sich in 2 Schichten; die untere ist wässrige Salzsäure, die obere, aus unreinem Chlorwasserstoffbenzen bestehend, wird abgehoben, in einem Strom von trocknem Salzsäuregas destillirt, mit kohlensaurem Alkali gewaschen, durch Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Farbloses lichtbrechnendes Oel, schwerer als Wasser, von sehr reizendem Geruch. Siedet zwischen 180 und 185°.

Gibt, mit weingeistigem Ammoniak im Wasserbade erwärmt, Salmiak und ein krystallisirtes Alkaloid, welches bei höherer Temperatur als das Toluidin schmilzt. — Gibt beim Erwärmen mit weingeistigem Kali Chlorkalium und Benzalkohol.

Löst sich nicht in Wasser, leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Chlorobenzol.

$C^{14}H^6Cl^2$.

Cahours 1848). *N. Ann. Chim. Phys.* 23, 329; *J. pr. Chem.* 46, 130; Ausz. *Ann. Pharm.* 70, 39.

Bildung und Darstellung. Bittermandelöl und Fünffach-Chlorphosphor wirken auf einander unter starker Wärmeentwicklung; wird die Einwirkung durch gelindes Erwärmen unterstützt, so geht ein Gemenge von 2 Flüssigkeiten über. $^1/_4$ des Destillats siedet zwischen 108 und 112° und ist Chlorphosphorsäure; wird diese abdestillirt und der Rückstand mit Wasser vermischt, so scheidet sich Chlorobenzol als ein Oel aus, welches mit verdünnter Kalilauge, dann mit reinem Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet und destillirt wird.

Farblose Flüssigkeit, in der Kälte von schwachem, in der Wärme von starkem durchdringenden Geruch. Spec. Gew. 1,245 bei 16°, zwischen 206 und 208° siedend, von 5,595 Dampfdichte.

					Maafs.	Dampfdichte.
14 C	84	52,26	52,33	C-Dampf	14	5,8240
6 H	6	3,72	3,72	H-Gas	6	0,4158
2 Cl	70,8	44,02	43,86	Cl-Gas	2	4,9086
$C^{14}H^6Cl^2$	160,8	100,00	99,91	Chlorobenzoldampf	2	11,1484
					1	5,5742

Wird von Kali selbst in der Wärme nicht zersetzt.

Gibt mit weingeistigem Hydrothion-Schwefelkalium Chlorkalium und Sulfobenzol.

Unlöslich in Wasser, leicht löslich in *Weingeist* und *Aether*.

Essigbenzester.

$$C^{18}H^{10}O^4 = C^{14}H^7O,C^4H^3O^3.$$

CANNIZARO (1853). *Ann. Pharm.* 88, 130.

Ether benz-acetique.

Man vermischt eine Lösung von Benzalkohol in 2 Vol. Essigsäure mit einer Lösung von 1 Vol. Vitriolöl in 4—5 Vol. Essigsäure; nach kurzer Zeit trübt sich das Gemisch und es bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine ölige Schicht von Essigbenzester. Diese wird abgehoben, mit einem warmen Gemisch von Essigsäure und Vitriolöl und darauf mit kohlensaurem Alkali gewaschen, durch Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Farbloses Oel, schwerer als Wasser, von sehr angenehmem Bienengeruch. Siedet bei 210°.

Gibt beim Kochen mit starker Kalilauge essigsaures Kali und Benzalkohol.

Benzoe-Benzester.

$$C^{28}H^{12}O^4 = C^{14}H^7O,C^{14}H^5O^3.$$

CANNIZARO (1854). Briefl. Mittheilung.

Ether benzo-benzoique.

Beim Destilliren von gleichen Atomen Chlorbenzoyl und Benzalkohol entwickelt sich Salzsäuregas und Benzoe-Benzester destillirt über als gelbliches Oel. Anfangs geht etwas Benzoesäure und Chlorwasserstoffbenzen mit über, später kommt reiner Benzoe-Benzester. Das gelbliche Oel krystallisirt beim Abkühlen, die Masse wird zwischen Papier ausgepresst, über Benzoeanhydrid destillirt, das Destillat mit kohlensaurem Alkali gewaschen und rectificirt. Beim Erkalten scheiden sich in der gelben Flüssigkeit Krystalle von Benzoe-Benzester aus.

Farblose Krystallblätter, unter 20° zum farblosen Oele schmelzend, welches, unter den Schmelzpunct abgekühlt, lange flüssig bleibt und oft erst im Kältegemisch wieder krystallisirt. Siedet nahe bei 345°.

28 C	168	79,25	79,17
12 H	12	5,67	5,84
4 O	32	15,08	14,99
$C^{28}H^{12}O^4$	212	100,00	100,00

Das gelbliche Oel, woraus der Benzoe-Benzester krystallisirt ist, hat dieselbe Zusammensetzung wie die Krystalle. Das Gemenge siedet zwischen 340 und 345° und besteht aus

C	79,13
H	5,94
O	14,93
	100,00

Benzoeschwefelsäure.

$$C^{14}H^6S^2O^{10} = C^{14}H^6O^4,2SO^3.$$

MITSCHERLICH (1834). *Pogg.* 31, 287; ferner *N. Ann. Chim. Phys.* 7, 5.
FEHLING. *Ann. Pharm.* 27, 322.

Benzoeunterschwefelsäure, *Acide sulfobenzoique.*

Bildung und Darstellung. Wird der Dampf der wasserfreien Schwefelsäure zu trockner Benzoesäure geleitet oder wird feste wasserfreie Schwefelsäure allmälig mit trockner Benzoesäure gemischt, so ensteht unter Wärmeentwicklung eine zähe durchsichtige Masse. Wenn 2 Th. Benzoesäure mit 1 Th. wasserfreier Schwefelsäure vermischt sind, wird nach dem Erkalten noch überschüssige Benzoesäure hinzugesetzt und die feste Masse mit Wasser behandelt, welches Benzoeschwefelsäure und überschüssige Schwefelsäure auflöst, während sich Benzoesäure ausscheidet. Die wässrige Lösung wird mit kohlensaurem Baryt gesättigt, filtrirt, eingedampft und noch heifs mit Salzsäure vermischt, beim Erkalten scheidet sich saurer benzoeschwefelsaurer Baryt in Krystallen aus. Diese werden durch Umkrystallisiren gereinigt, in Wasser gelöst, der Baryt durch Schwefelsäure genau ausgefällt, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und das Filtrat eingedampft, bis sich bei 150° kein Sieden mehr zeigt; beim Erkalten erhält man die Säure in fester Form.

Eigenschaften. Feste krystallische Masse, welche auf 150° erhitzt werden kann, ohne zersetzt zu werden; zerfliefst allmälig in feuchter Luft, wird aber in trockner wieder fest.

Zersetzungen. Beim Erhitzen der Benzoeschwefelsäure oder ihrer Salze mit überschüssigem Kalihydrat bis zur völligen Zersetzung entsteht schwefligsaures und schwefelsaures Kali. FEHLING.

Benzoeschwefelsaure Salze. Die Benzoeschwefelsäure bildet mit Basen neutrale und saure Salze ($C^{14}H^4M^2O^4,2SO^3$ und $C^{14}H^5MO^4,2SO^3$). — Sie zersetzt den salpetersauren und salzsauren Baryt und das salzsaure Eisenoxyd, saures Barytsalz erzeugend. MITSCHERLICH. — Nach MITSCHERLICH sind die sauren Salze der Säure $= MO,C^{14}H^5O^3,HO,SO^3$ und die neutralen $= MO,C^{14}H^5O^3,SO^3 + MO,SO^3$; FEHLING zeigte, dass die völlig getrockneten neutralen Salze 1 At. Wasser weniger enthalten, als dieser Formel entspricht, und betrachtet die Säure als eine gepaarte Unterschwefelsäure $= C^{14}H^4O^3,S^2O^5 + 2HO$. Da bei dieser Annahme schwer zu erklären ist, weshalb die einbasische Unterschwefelsäure 2 At. Basis sättigen soll, so nimmt BERZELIUS in der Säure einen Paarling $C^{14}H^4O^2$ an, verbunden mit $2SO^3$. (*Lehrb.* 5 Aufl. 4, 324.) — Die zweibasische Natur der Säure findet ihre Erklärung leicht in dem Gesetz von GERHARDT (IV, 188); hiernach ist die Formel der Säure $C^{14}H^6O^4,2SO^3$, und von den 6 At. H sind 2 durch Metall vertretbar.

Benzoeschwefelsaures Kali. — a. *Neutrales.* Durch doppelte Zersetzung aus neutralem benzoeschwefelsaurem Baryt mit einfach-schwefelsaurem Kali. — Schöne in feuchter Luft zerfliefsende Krystalle. — b. *Saures.* Durch Zersetzen von saurem benzoeschwefelsauren Baryt mit einfach-schwefelsaurem Kali. — Schöne verwitternde Krystalle. MITSCHERLICH.

Benzoeschwefelsaurer Baryt. — a. *Neutraler.* Die Lösung des sauren Salzes wird mit kohlensaurem Baryt gekocht; beim Abdampfen der Lösung bilden sich undeutliche Krystalle, meist nur krystallische Rinden. Sehr leicht löslich in Wasser. MITSCHERLICH, FEHLING. Verträgt sehr starke Hitze, ohne zersetzt zu werden. Bleibt selbst bei Siedhitze des Oels unverändert. Verpufft bei raschem Erhitzen mit Salpeter oder Salpetersäure. FEHLING.

			Fehling.	Mitscherlich.
2 BaO	152	45,18	44,88	43,68
14 C	84	25,26	25,26	
4 H	4	1,18	1,46	
2 O	16	4,74	4,89	
2 SO^3	80	23,64	23,51	
$C^{14}H^4Ba^2O^4,2SO^2$	336	100,00	100,00	

b. *Saurer*. — *Darstellung* s. VI, 40. — Krystallisirt leicht in schiefen rhombischen Säulen des 2- u. 1-gliedrigen Systems. u : u = 82° 21′; Basis zur Seitenkante = 98° 6′. Die schiefe Seitenkante ist gewöhnlich abgestumpft, auch meistens die spitze Ecke dieser Seitenkante; seltner finden sich Octaederflächen. Meistens Zwillingskrystalle. Fehling. — Luftbeständig. In 20 Th. Wasser von 20° löslich. Die Lösung reagirt sauer. Verliert bei 200° 9,13 Proc. Krystallwasser (3 At.) Mitscherlich.

	Trocken.		Mitscherlich.
BaO	76	28,27	28,36
14 C	84	31,22	31,40
5 H	5	1,85	1,86
3 O	24	8,92	8,66
2 SO^3	80	29,74	29,72
$C^{14}H^5BaO^4,2SO^3$	296	100,00	100,00

Wird durch rauchende Salpetersäure nicht zersetzt. Mitscherlich.

Die sauren Salze von *Bittererde*, *Zinkoxyd*, *Eisenoxydul*, *Kobaltoxydul*, *Kupferoxyd* liefern schöne Krystalle. Mitscherlich.

Neutrales benzoeschwefelsaures Bleioxyd. — Durch Kochen der wässrigen Säure mit überschüssigem kohlensauren Bleioxyd. — Feine strahlig vereinigte Nadeln; die Lösung in heifsem Wasser gesteht fast völlig beim Erkalten. — Verliert bei 220° 7,93 Proc. Wasser (4 At.). Fehling.

	Trocken.		Fehling.
2 PbO	224	54,89	54,52
14 C	84	20,58	20,85
4 H	4	0,98	1,01
2 O	16	3,91	4,03
2 SO^3	80	19,64	19,59
$C^{14}H^4Pb^2O^4,2SO^3$	408	100,00	100,00

Neutrales benzoeschwefelsaures Silberoxyd. — Krystallisirt im Vacuum in kleinen gelblichen Krystallen, welche beim Trocknen 4,195 Wasser verlieren (2 At.). Fehling.

	Trocken.		Fehling.
2 AgO	232	55,77	55,39
14 C	84	20,19	20,78
4 H	4	0,96	1,01
2 O	16	3,85	3,69
2 SO^3	80	19,23	19,13
$C^{14}H^4Ag^2O^4,2SO^3$	416	100,00	100,00

Benzoeformester.

$$C^{16}H^8O^4 = C^2H^3O,C^{14}H^5O^6.$$

Dumas u. Peligot (1835). *Ann. Chym. Phys.* 58, 50.

Benzoesaures Methyloxyd, *Benzoate de Methylène*.

Darstellung. 1. Man destillirt ein Gemenge von 1 Th. Holzgeist, 2 Th. Benzoesäure und 2 Th. Vitriolöl, destillirt den Rückstand noch 2- und 3mal mit frischem Holzgeist und versetzt die vereinigten Destillate mit Wasser; der niedergesunkene unreine Benzoeformester wird 2- oder 3mal mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium geschüttelt, decanthirt und über trocknem Bleioxyd destillirt. — 2. Man destillirt Schwefelformester mit benzoesaurem Kali oder sehr trocknem benzoesaurem Natron. — 3. Man destillirt Holzgeist mit Vitriolöl und hippursaurer Kalkerde.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von 1,10 spec. Gew. bei 17°. bei 198,5° bei 0,761 M. Dampfdichte 4,717. Riecht angenehm balsamisch.

			Dumas u. Peligot.	aus Hippursäure.
16 C	96	70,59	71,4	71,1
8 H	8	5,88	6,2	6,0
4 O	32	23,53	22,4	21,9
$C^{16}H^8O^4$	136	100,00	100,0	100,0

	Maafs.	
C-Dampf	16	6,6560
H-Gas	8	0,5544
O-Gas	2	2,2186
Esterdampf	2	9,4290
	1	4,7145

Zersetzungen. 1. Der Dampf durch ein mit Kalk gefülltes glühendes Rohr geleitet gibt Benzin. Wohl so: $C^{16}H^8O^4 = C^{12}H^6 + C^2H^2 + 2CO^2$. Muspratt u. Hoffmann (*Ann. Pharm.* 54, 11).

2. Der Benzoeformester absorbirt Chlorgas ohne sichtbare Veränderung, wird aber die gesättigte Flüssigkeit bis fast zum Kochen erhitzt, so entwickelt sich viel Salzsäure und etwas Chlorformafer; die zurückbleibende Flüssigkeit besteht zum gröfsten Theil aus Chlorbenzoyl. $^3/_4$ davon destilliren bei 194 bis 195° und bestehen gröfstentheils aus Chlorbenzoyl; das vorher Uebergehende hat keinen constanten Siedpunct, gibt mit Kali zersetzt Salzsäure, Benzoesäure und Ameisensäure, und ist vielleicht Chlorbenzoeformester. Der Rückstand von dem bei 195° Uebergegangenen ist dick, schwarz und hält Benzoesäure, Benzoeformester und vielleicht Chlorbenzoeformester. Malaguti (*Ann. Chim. Phys.* 70, 387).

Mandelsäure.

$$C^{16}H^8O^6 = C^{14}H^6O^3,C^2H^2O^3.$$

Winckler (1835). *Ann. Pharm.* 18, 310; *Pogg.* 41, 375; *Repert.* 57, 314.
Liebig. *Ann. Pharm.* 18, 319; *Pogg.* 41, 384.
Laurent. *Ann. Chim. Phys.* 65, 202.
Wöhler. *Ann. Pharm.* 66, 238.

Bittermandelölameisensäure, Formobenzoesäure, Acide formobenzoilique.

Bildung. 1. Beim Erhitzen von Bittermandelwasser mit Salzsäure. Winckler. Hierbei wird die Blausäure durch die Salzsäure in Ammoniak und Ameisensäure zersetzt, welche im Moment ihres Entstehens sich mit dem Bittermandelöl verbindet. Liebig. — 2. Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Bittermandelöl. Laurent. — 3. Beim Erwärmen von Amygdalin mit rauchender Salzsäure. Wöhler (*Ann. Pharm.* 66, 238).

Darstellung. 1. Bittermandelwasser — erhalten, indem man 80 Unzen Bittermandelkleie mit 90 Pfund Wasser destillirt, bis 160 Unzen übergegangen sind, hiervon wieder 80 Unzen abzieht und das Destillat mit dem Bittermandelöl zusammenschüttelt — wird mit 4 Unzen Salzsäure von 1,12 spec. Gew. im Wasserbade zur Trockne verdampft, bis alle Salzsäure verflüchtigt ist. Der gelbliche krystallische, schwach nach bittern Mandeln riechende Rückstand lässt beim Behandeln mit kaltem Aether reinen Salmiak, die ätherische Lösung gibt beim freiwilligen Verdunsten eine schwach gelb gefärbte krystallische Masse, welche beim Behandeln mit Wasser einen harzähnlichen, nach bittern Mandeln riechenden flockigen Körper zurücklässt; die wässrige Lösung ist wasserhell und hält reine Mandelsäure aufgelöst, welche beim Verdunsten krystallisirt. WINCKLER. — 2. Wenn man Bittermandelöl mit $^1/_3$ seines Volums rauchender Schwefelsäure übergiefst, so wird die Flüssigkeit unter Entwicklung von Wärme braun und dick, und erstarrt beim Erkalten zu einer festen Masse; diese mit Wasser behandelt, gibt eine obere halbfeste, unzersetztes Bittermandelöl und stilbylige Säure haltende Schicht und eine untere, welche überschüssige Sehwefelsäure und Mandelsäure hält; beim Eindampfen krystallisirt die Mandelsäure aus dieser heraus. LAURENT. — [3. Eine Auflösung von Amygdalin in Salzsäure wird im Wasserbade abgedampft und die syrupdicke Masse mit Aether behandelt, der die Mandelsäure löst. Beim Abdamnfen der Lösung krystallisirt die Mandelsäure heraus. WÖHLER. LG.]

Eigenschaften. Schuppig krystallische Masse. WINCKLER. Krystallisirt bald in rhombischen Nadeln, bald in rhomboidalen Tafeln, deren stumpfe Winkel oft abgestumpft sind. LAURENT. — Riecht sehr schwach nach süfsen Mandeln. Schmeckt stark sauer, hinterher etwas styptisch. Schmilzt leicht unter Verlust von Wasser zu gelbem Oel, welches beim Erkalten zum durchscheinenden Gummi erstarrt. WINCKLER. — Dampft man eine Lösung von Mandelsäure in concentrirter Salzsäure über 100° ab, so wird sie amorph und löst sich zwar ein wenig auf, wird aber durch mehr Wasser als ein gelbliches schweres Oel wieder gefällt. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 66, 240).

			LIEBIG.
16 C	96	63,15	63,10
8 H	8	5,26	5,52
6 O	48	31,59	31,38
$C^{16}H^8O^6$	152	100,00	100,00

Zersetzungen. Ueber den Schmelzpunct erhitzt, verbreitet sie einen angenehmen, an Weifsdornblüthen, Hyacinthen und Benzoeharz erinnernden Geruch. — Im Destillationsapparat nicht bis zum Verkohlen erhitzt, wird sie zu einer dunkelbraunen harzähnlichen balsamischen Masse, die nur wenig in Wasser, leicht in Alkalien und Weingeist löslich ist. Dabei geht viel Bittermandelöl über. — Verbrennt mit rother rufsender Flamme, voluminose, leicht verbrennende Kohle lassend. WINCKLER. Wird sie so lange mit *Salpetersäure* gekocht, bis sich keine salpetrigen Dämpfe mehr entwickeln, so wird die Ameisensäure zersetzt und das Bittermandelöl in Benzoesäure verwandelt, welches bei Zusatz von Wasser herauskrystallisirt. LIEBIG. — Leitet man *Chlorgas*

durch wässrige Mandelsäure, so scheidet sich zuerst ein wie Chlorbenzoyl riechendes Oel aus; setzt man dann Kali hinzu und leitet Chlor hindurch, bis alles Oel verschwunden ist, so wird durch Zusatz von Säuren Kohlensäure entwickelt und Benzoesäure als krystallischer Brei ausgeschieden. LIEBIG. — Sie löst sich in *Vitriolöl;* die Lösung entwickelt bei gelindem Erwärmen Kohlenoxyd. LIEBIG. — Die wässrige Lösung gibt beim Kochen mit *Braunstein* Kohlensäure und Bittermandelöl. LIEBIG.

Verbindungen. Die Säure löst sich sehr leicht in Wasser.

Mandelsaure Salze. — Die Säure neutralisirt die Basen vollständig und treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus. WINCKLER.

Mandelsaures Ammoniak. — Man übersättigt die wässrige Säure etwas mit Ammoniak und lässt verdunsten. — Krystallisirt sehr schwierig, bildet gewöhnlich eine gelblichweifse Masse. Schmeckt sehr mild. Zersetzt sich in der Hitze auf ähnliche Weise, wie die reine Säure. — Löst sich in der geringsten Menge Wasser und leicht in Weingeist. WINCKLER.

Mandelsaures Kali. — Man neutralisirt kohlensaures Kali gröfstentheils durch die wässrige Säure, so dass die Flüssigkeit noch alkalisch reagirt, verdampft zur Trockne, zieht die trockne Masse mit Weingeist aus und lässt die weingeistige Lösung verdunsten. Weifse, weiche, leicht zerreibliche, seifenähnliche Masse. Schmeckt sehr mild, kaum salzig, sehr schwach nach süfsen Mandeln. Verhält sich beim Erhitzen ähnlich wie die freie Säure, entzündet sich leicht und verbrennt vollständig, reines kohlensaures Kali lassend. — Löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist. WINCKLER.

Mandelsaurer Baryt. — Durch Zersetzung von kohlensaurem Baryt durch die freie Säure. — 20 Th. Säure zersetzen 13,38 kohlensauren Baryt (1 At. Säure : 1 At. BaO,CO^2). — Krystallisirt leicht in kleinen ziemlich harten Nadeln. Verhält sich beim Erhitzen ähnlich wie das Kalisalz. — In Wasser viel weniger löslich als das Kalisalz. WINCKLER.

Mandelsaure Bittererde. — Krystallisirt leicht. WINCKLER.

Mandelsaures Bleioxyd. — Wird durch das Kalisalz aus Bleizuckerlösung als weifses feinkrystallisches Pulver gefällt. Liefert bei vorsichtigem Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen ein Oel, welches fast reines Bittermandelöl zu sein scheint. In Wasser kaum löslich. WINCKLER.

Mandelsaures Kupferoxyd. — Kupfervitriollösung wird durch mandelsaures Kali gefällt. — Feines lichtblaues Pulver. Verhält sich bei der trocknen Destillation wie das Bleisalz. In Wasser und Weingeist kaum löslich. WINCKLER.

			LIEBIG.	WINCKLER.
CuO	40	21,86		21,5
C^{16}	96	52,46	52,41	
H^7	7	3,82	3,96	
O^5	40	21,86		
$C^{16}H^7CuO^6$	183	100,00		

Mandelsaures Quecksilberoxyd. — Durch Fällen von salpeter-

saurem Quecksilberoxyd mit mandelsaurem Kali. — Verhält sich dem Kupfersalz sehr ähnlich. WINCKLER.

Mandelsaures Silberoxyd. — Durch Fällen von salpetersaurem Silberoxyd mit neutralem mandelsauren Ammoniak. Weifses, schweres, krystallisches, leicht auszuwaschendes Pulver; krystallisirt aus der kochend gesättigten, wässrigen Lösung in etwas gelblichen, ziemlich harten Krystallen. Färbt sich am Licht. WINCKLER.

			LIEBIG.	WINCKLER.
AgO	156	44,82		44,5
16 C	96	37,04	37,15	
7 H	7	2,70	2,87	
5 O	40	15,44		
$C^{16}H^7AgO^6$	259	100,00		

Schmilzt in höherer Temperatur zur dunkeln Masse und liefert ähnliche Zersetzungsproducte, wie die Säure, metallisches Silber lassend. WINCKLER.

Die Mandelsäure löst sich in den kleinsten Mengen *Weingeist* und *Aether*. WINCKLER.

Benzoevinester.

$$C^{18}H^{10}O^4 = C^4H^5O,C^{14}H^5O^3.$$

SCHEELE. *Opusc.* 2, 141.
THÉNARD. *Mem. d'Arcueil* 2, 8.
J. DUMAS u. POL. BOULLAY. *J. Pharm.* 14, 113.
WÖHLER u. LIEBIG. *Ann. Pharm.* 3, 274; auch *Pogg.* 26, 472.
DEVILLE. *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 188; *J. pr. Chem* 25, 353.

Bildung. 1. Wenn man zu bis zum Verdampfen erhitzter Benzoesäure tropfenweise Weingeist setzt, so wird viel Benzoevinester gebildet. GAULTIER DE CLAUBRY (*Compt. rend.* 14, 591). — Wird Benzoesäure mit Aether in einem verschlossenen Gefäfse 3 Stunden lang auf 360° erhitzt, so werden 25 Proc. des Aethers in Benzoevinester verwandelt. Aus Weingeist und Benzoesäure entsteht der Ester schon bei 100°. BERTHELOT (*Compt. rend.* 37, 856). — Weingeist mit Benzoesäure wiederholt destillirt, erzeugt keine Naphta. SCHEELE, THÉNARD. — Eine gesättigte Lösung von Benzoesäure und heifsem Weingeist kann in der Wärme wochenlang erhalten werden, ohne dass sich der Ester bildet. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 65, 351). — 2. Chlorbenzoyl bildet mit Weingeist Benzoevinester und Chlorwasserstoff ($C^{14}H^5ClO^2 + C^4H^6O^2 = C^{18}H^{10}O^4 + ClH$). WÖHLER u. LIEBIG. — 3. Wenn man einer gesättigten weingeistigen Lösung von Benzoesäure einige Tropfen rauchende Salzsäure, oder besser mit Salzsäuregas gesättigten Weingeist zusetzt, so geht das Gemisch nach 8 oder 14 Tagen bei gelinder Wärme gröfstentheils in Benzoevinester über. — Da hierbei sehr wenig Salzsäure hinreicht, so entsteht vielleicht zuerst Chlorbenzoyl, welches sich sogleich in Benzoevinester und Salzsäure verwandelt, von dem eine neue Menge Chlorbenzoyl bildet und so fort. LIEBIG. — 4. Bei der trocknen Destillation des Tolubalsams geht zuletzt ein Gemisch von Toluol und Benzoevinester über. DEVILLE (*N. Ann. Chim. Phys.* 3, 188). — 5. CAHOURS erhielt bei der trocknen Destillation von Benzoeharz ein Oel, welches wahrscheinlich unreiner Benzoevinester war (*Bull. de l. soc. philomat.*).

Darstellung. 1. Man destillirt 3 Th. Weingeist mit 1 Th. Benzoesäure und $1^1/_2$ Th. Salzsäure und legt eine neue Vorlage vor, wenn der Ester übergeht, der theils auf dem Wasser schwimmt, theils niedersinkt. SCHEELE. — 2. Man destillirt 4 Th. Weingeist mit 2 Th. Benzoesäure und 1 Th. rauchender Salzsäure bis auf $^1/_3$ Rückstand, es geht Weingeist mit etwas Ester über und in der Retorte bleibt Benzoevinester, mit einem Gemisch von Weingeist, Salzsäure und Benzoesäure bedeckt; der Ester wird mit heifsem Wasser und etwas Kali abgewaschen. THÉNARD, DUMAS u. BOULLAY giefsen, wenn die Hälfte übergegangen ist, das Destillat wieder zurück und wiederholen dies noch einmal, fällen den Ester durch Wasser, waschen ihn mit Wasser, digeriren mit Bleioxyd, bis alle Säure entfernt ist, und destilliren. — 3. Man löst Chlorbenzoyl in Weingeist, wobei Erhitzung und Entwicklung von Salzsäure erfolgt; wenn die Einwirkung beendigt ist, wird der Ester durch Wasser ausgefällt, wiederholt mit Wasser gewaschen, durch Schütteln mit Stücken von Chlorcalcium entwässert, decanthirt und destillirt. Destillirt man mit Chlorcalcium, so geht wegen des hohen Siedpuncts viel Wasser mit über. WÖHLER u. LIEBIG. — 3. *Aus Tolubalsam.* Das bei der trocknen Destillation des Toluharzes erhaltene Gemisch von Toluol und Benzoevinester wird langsam auf 200° erhitzt; hierbei destillirt alles Toluol ab, der Rückstand wird wiederholt destillirt, aber nur das zuerst Uebergehende aufgefangen (im Rückstande bleibt freie Benzoesäure), mit Bleioxyd digerirt und destillirt. DEVILLE.

Eigenschaften. Farbloses Oel von schwachem aromatischem Geruch und stechendem Geschmack. Spec. Gew. = 1,0539 bei 10,5°, DUMAS u. BOULLAY, = 1,06 bei 18°, DEVILLE. Kocht bei 209°, DUMAS u. BOULLAY, bei 207° bei 27″ 46,4‴ Luftdruck. DELFFS. Dampfdichte = 5,406, DUMAS u. BOULLAY, 1,049 bei 14°, DELFFS.

			DUMAS u. BOULLAY.	WÖHLER u. LIEBIG.	DEVILLE.
18 C	108	72,37	73,32	72,53	71,90
10 H	10	6,56	7,87	6,69	6,68
4 O	32	21,07	10,10	20,78	21,42
$C^{18}H^{10}O^4$	150	100,00	100,00	100,00	100,00

	Maafs.	
C-Dampf	18	7,4880
H-Gas	10	0,6930
O-Gas	2	2,2186
Esterdampf	2	10,3996
	1	5,1998

Zersetzungen. 1. Verbrennt an der Luft mit heller rufsender Flamme. SCHEELE. — 2. Chlor wirkt erst bei 60—70° auf Benzoevinester, es entsteht zuerst Salzsäure und Chlorvinafer, ist die Einwirkung beendigt, so destillirt bei 190° Chlorbenzoyl-Bichlorvinäther, $C^{18}H^8Cl^3O^3$, über, dann bei 195° Chlorbenzoyl, und der schwarze, bei 200° siedende Rückstand ist ein Gemisch von Benzoesäure, Benzoevinester, einer schwarzen flüssigen Masse und wenig Chlorbenzoyl. MALAGUTI (*Ann. Chim. Phys.* 70, 374). — 3. Beim Behandeln mit concentrirter *Salpetersäure*, E. KOPP, oder einem kalten Gemisch von Salpetersäure und Vitriolöl (LIMPRICHT u. LIST) bildet sich Nitrobenzoevinester. Bei der

Behandlung mit Salpetersäure wird immer viel Vinester zerstört und freie Nitrobenzoesäure gebildet. E. Kopp. — 4. Mit concentrirtem wässrigem *Kali* verdickt sich der Ester und wird fast ganz fest; wird hierauf sogleich Wasser hinzugefügt, so löst sich ein Theil auf, der andere sinkt unzersetzt zu Boden und verschwindet langsam. Deville. — Längere Zeit mit Kali geschüttelt verschwindet er und die Flüssigkeit enthält benzoesaures Kali und Weingeist. Scheele, Thénard. — 5. Beim Erwärmen mit einem Gemenge von Kalihydrat und Aetzkalk entwickelt sich Wasserstoff und es entsteht benzoesaures und essigsaures Kali. Dumas u. Stas (*Ann. Chim. Phys.* 73, 152). — 6. *Natrium* wirkt in der Kälte nicht auf den Benzoevinester, die Einwirkung beginnt erst zwischen 60 und 70°, und ist bei 100° ziemlich lebhaft. Die Flüssigkeit wird braun und es bildet sich ohne Gasentwicklung ein festes Gemisch von Unterbenzoyligvinester, etwas unzersetztem Benzoevinester, benzoesaurem Natron und Aethernatron. Löwig u. Weidmann (*Pogg.* 50, 105). — Der Benzoevinester wird von Fünffach-Chlorphosphor nicht angegriffen. Cahours.

Verbindungen. 1. Er löst sich nicht in kaltem, wenig in heifsem Wasser. — 2. Er absorbirt Ammoniakgas und bildet eine weifse warzige Masse, welche durch Wasser in unzersetzten Ester und Ammoniak zersetzt wird; Säuren begünstigen diese Zersetzung. Deville. — Bildet bei längerer Berührung mit wässrigem Ammoniak Benzamid. — 3. Bildet mit Zweifach-Chlorzinn eine krystallisirbare Verbindung, welche schwer zu reinigen ist und sich leicht zersetzt. Löwig (*Compt. rend.* 21, 371). — 4. Löst sich leicht in Weingeist und Aether.

Benzoglycolsäure.

$$C^{18}H^8O^8 = C^{14}H^5O^3,C^4H^3O^5.$$

Ad. Strecker (1847). *Ann. Pharm.* 68, 54.
N. Socoloff u. Ad. Strecker. *Ann. Pharm.* 79, 369; 80, 18.
Gössmann. *Ann. Pharm.* 90, 181.

Bildung und Darstellung. 1. Man zerreibt trockne Hippursäure mit käuflicher Salpetersäure zu dünnem Brei und leitet einen Strom von Stickoxydgas hinein, während man das Gemisch häufig umschüttelt und kalt erhält; es entwickelt sich Stickgas und die Hippursäure wird gelöst. Wenn die Flüssigkeit grün erscheint (nach 5 bis 6 Stunden), hat sich ein Theil der Benzoglycolsäure krystallisch ausgeschieden. Die noch gelöste Menge wird durch Behandeln mit viel Wasser nach dem Erkalten gröfstentheils ausgefällt. Die durch Abfiltriren und Auswaschen der sauren Flüssigkeit erhaltene gelbliche Krystallmasse wird in Wasser vertheilt und mit Kalkmilch neutralisirt, wobei der anfangs dünne Brei zu einer harten Masse erstarrt; die durch Erwärmen erhaltene Flüssigkeit wird heifs filtrirt, beim Erkalten des Filtrats krystallisirt das Kalksalz in feinen Nadeln, die durch Waschen mit wenig kaltem Wasser und Auspressen zwischen Papier farblos erhalten werden. Die etwas gelblich gefärbte Mutterlauge lässt sich durch Thierkohle entfärben, hält aber gewöhnlich etwas benzoesauren Kalk. — Die von der rohen Benzoglycolsäure abgelaufene saure Flüssigkeit hält noch etwas Säure aufgelöst, welche gewonnen wird, wenn man mit kohlensaurem Kali genau neutralisirt, den Salpeter durch wiederholtes

Eindampfen auskrystallisiren lässt und die letzte Mutterlauge mit starker Salpetersäure versetzt. Die so ausgeschiedene Benzoglycolsäure hält gewöhnlich viel Benzoesäure eingemengt, welche entfernt werden kann, indem man die eine Hälfte des Gemenges genau mit Kalk neutralisirt und, mit der andern Hälfte vereinigt, zur Trockne verdampft; aus dem Rückstande wird die Benzoesäure durch Aether ausgezogen (da sie als stärkere Säure frei geblieben ist), während benzoglycolsaurer Kalk zurückbleibt. — Durch Auflösen des Kalksalzes in Wasser, Zersetzen durch Salzsäure erhält man die reine Säure als leichtes krystallisches Pulver; gröfsere Krystalle bilden sich, wenn das Kalksalz in Weingeist gelöst, durch Schwefelsäure zersetzt und die vom Gyps abfiltrirte Lösung freiwillig verdunsten gelassen wird. SOCOLOFF u. STRECKER.

2. Man löst Hippursäure in überschüssiger, ziemlich verdünnter Kalilauge und leitet langsam Chlorgas hinein, neutralisirt, wenn die Entwicklung von Stickgas beendet ist, vorsichtig mit Salzsäure, engt die Flüssigkeit in gelinder Wärme ein und setzt etwas überschüssige Salzsäure zu; die Lösung gesteht zur Krystallmasse. In der Wärme scheidet sich die Benzoglycolsäure in gelben Oeltropfen aus, die beim Erkalten krystallisch erstarren. Zur Reinigung löst man die Säure in Aether und destillirt den Aether über einer niedrigen Wasserschicht vorsichtig ab, wobei sich die reine Säure im Wasser ölartig abscheidet. GÖSSMANN.

Eigenschaften. Säulen von 37° 40′ und 142° 20′, häufig als dünne Tafeln erscheinend. — Schmilzt beim Erhitzen und erstarrt krystallisch.

			SOCOLOFF u. STRECKER.
18 C	108	60,00	60,09
8 H	8	4,44	4,66
8 O	64	35,56	35,52
$C^{18}H^{8}O^{8}$	180	100,00	100,00

Zersetzungen. Die Säure anhaltend mit Wasser gekocht, zerfällt allmälig in Glycolsäure und Benzoesäure (VI, 32). ($C^{18}H^{8}O^{8} + 2HO = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{4}H^{4}O^{6}$.) Beim Kochen mit Wasser, welchem etwas Schwefelsäure zugesetzt wurde, ist die Zerlegung schneller beendigt (s. Glycolsäure, VI, 50). — 2. Beim Erhitzen über den Schmelzpunct gibt die Benzoglycolsäure zum Husten reizende, Benzoesäare haltende Dämpfe und lässt wenig leicht verbrennende Kohle.

Verbindungen. a. Die Säure löst sich sehr schwer in kaltem *Wasser*, leichter in heifsem. Beim Kochen mit zur Auflösung nicht hinreichendem Wasser schmilzt sie zu ölartigen Tropfen.

b. *Benzoglycolsaure Salze.* — Die Säure neutralisirt die Salzbasen vollständig. Die Salze schmecken schwach und eigenthümlich. Sie sind meistens in Wasser löslich, viele auch in Weingeist. Aus den meisten scheiden stärkere Säuren die Benzoglycolsäure krystallisch aus. Sie können lange mit Wasser gekocht werden, ohne dass eine Zersetzung wahrzunehmen ist.

Benzoglycolsaures Ammoniak. — Durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Ammoniak oder durch Zersetzen des Kalksalzes durch kohlensaures Ammoniak. — Verliert beim Abdampfen Ammoniak.

Benzoglycolsaures Kali. — Wie das Ammoniaksalz dargestellt. — In Wasser und Weingeist sehr leicht löslich. Bildet bei freiwil-

ligem Verdunsten blumenkohlähnliche Massen. Krystallisirt beim Erkalten der heifsgesättigten Lösung in breiten, sehr dünnen Tafeln.

Benzoglycolsaures Natron. — Krystallisirt leichter als das Kalisalz, bildet beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung ziemlich grofse rhombische Tafeln. Verliert bei 100° 21,08 Proc. Wasser (6 At.) und wird undurchsichtig, bleibt aber glänzend.

	Bei 100°.		Socoloff u. Strecker.
NaO	31,2	15,43	15,42
$C^{18}H^7O^7$	171	84,57	
$C^{18}NaH^7O^8$	202,2	100,00	

Benzoglycolsaurer Baryt. — Feine seidenglänzende Nadeln. Verliert bei 100° 6,69 Proc. Wasser (2 At.).

	Bei 100°.		Socoloff u. Strecker.
BaO	76,6	30,94	30,92
$C^{18}H^7O^7$	171	69,06	
$C^{18}BaH^7O^8$	247,6	100,00	

Benzoglycolsaurer Kalk. — Durch Sättigen der Säure mit Kalkmilch. — s. *Darstellung* (VI, 48). — Feine, concentrisch strahlig vereinigte, seidenglänzende Nadeln.

	Krystallisirt.		
CaO	28	13,46	13,33
18 C	108	51,92	52,03
8 H	8	3,85	4,16
8 O	64	30,77	30,48
$C^{18}CaH^7O^8$+Aq	208	100,00	100,00

Das krystallisirte Salz verliert erst bei 120° 4,24 Proc. Wasser (1 At.). — Löst sich in 43,32 Th. Wasser von 11° und in 7,54 Th. von 100°. Die kochend gesättigte Lösung setzt oft beim Erkalten nur wenig ab, wird aber dann beim Coliren zuerst trübe und gesteht darauf in wenigen Augenblicken zur dicken Gallerte; wird das Ausgeschiedene abfiltrirt, so gesteht die Mutterlauge gewöhnlich abermals.

Benzoglycolsaure Bittererde. — Man vermischt die kochenden Lösungen von Bittersalz und benzoglycolsaurem Kalk und zieht die beim Erkalten erstarrte Masse mit absolutem Weingeist aus. Lange sehr feine Nadeln.

Benzoglycolsaures Zinkoxyd. — Eine kochend gesättigte Lösung des Kalksalzes mit salzsaurem Zinkoxyd vermischt, gibt beim Erkalten lange dünne Nadeln, welche das ganze Gefäfs erfüllen, sie werden abfiltrirt und mit Wasser gewaschen, zwischen Papier gepresst und umkrystallisirt. — Die Krystalle verlieren bei 100° 14,71 Proc. Wasser (4 At.).

	Bei 100°.		Socoloff u. Strecker.
ZnO	40,6	19,19	19,42
$C^{18}H^7O^7$	171	80,81	
$C^{18}ZnH^7O^8$	211,6	100,00	

Benzoglycolsaures Bleioxyd. — a. *Sechstel.* — Man fällt die kalte Lösung des Kalksalzes mit Bleiessig, übergiefst den etwas ausgewaschenen, flockigen Niederschlag mit kaltem Wasser und filtrirt; aus dem Filtrat scheiden sich nach einiger Zeit sternförmig gruppirte kurze feine Nadeln aus, welche durch Schlämmen von etwas beige-

mengtem kohlensauren Bleioxyd getrennt werden. — Die Krystalle verlieren bei 100° 2,63 Proc. Wasser (2 At.).

	Bei 100°.		Socoloff u. Strecker.
6 PbO	672	79,72	79,71
$C^{18}H^{7}O1$	171	20,28	
$C^{18}PbH^{7}O^{8}$,5PbO	843	100,00	

Der durch Fällen einer kochenden Lösung des Kalksalzes mit Bleizuckerlösung erhaltene Niederschlag ist ein Gemenge verschiedener basischer Salze, 75,6 Proc. Oxyd haltend

b. *Zweidrittel.* — Die kalte wässrige Lösung des Kalksalzes gibt mit Bleizuckerlösung einen reichlichen käsigen flockigen Niederschlag, welcher sich schwer in kaltem Wasser auflöst, beim Kochen mit Wasser zuerst schmilzt und sich dann völlig löst; beim Erkalten scheidet sich zuerst ein amorpher Absatz, später Krystalle aus. Wird der ursprüngliche Niederschlag mit viel kaltem Wasser übergossen, so dass er sich fast vollständig auflöst, und die Lösung abfiltrirt, so scheidet sich zuerst das drittel-benzoglycolsaure Bleioxyd in halbkugelförmig vereinigten Krystallen aus, welche bei 100° unter Verlust von 3,83 Proc. Wasser (3 At.) schmelzen.

	Bei 100°.		Socoloff u. Strecker.
3 PbO	336	49,56	49,29
2 $C^{18}H^{7}O^{7}$	342	50,44	
2 $C^{18}H^{7}O^{7}$3PbO	678	100,00	

c. *Einfach.* — Aus der Mutterlauge von b scheidet sich nach längerem Stehen das neutrale Salz in dem Salz a ähnlichen Krystallen aus, welche bei 100° unter theilweiser Zersetzung schmilzt.

	Bei 100°.		Socoloff u. Strecker.
PbO	112	39,58	39,27
$C^{18}H^{7}O^{7}$	171	60,42	
$C^{18}PbH^{7}O^{8}$	283	100,00	

Benzoglyconsaures Eisenoxyd. — Die Lösung des Kalksalzes gibt mit salzsaurem Eisenoxyd einen in Wasser unlöslichen fleischfarbenen Niederschlag, welcher beim Trocknen oberflächlich dunkler wird. Lufttrocken verliert er bei 100° 27,36 Proc. Wasser (28 At.).

	Bei 100°.		Socoloff u. Strecker.
2 $Fe^{2}O^{3}$	156	23,32	23,27
3 $C^{18}H^{7}O^{7}$	513	76,68	
2$Fe^{2}O^{3}$,3$C^{18}H^{7}O^{7}$	669	100,00	

Benzoglycolsaures Kupferoxyd. — Eine kochend gesättigte Lösung des Kalksalzes, mit salpetersaurem Kupferoxyd gemischt, gibt beim Erkalten eine reichliche Menge blauer rhombischer Tafeln, welche mit kaltem Wasser gewaschen und umkrystallisirt werden. Die Krystalle werden bei 100° grün und undurchsichtig, behalten aber ihren Glanz; sie lösen sich schwer in kaltem, etwas leichter in heifsem Wasser, beim Erhitzen mit einer zum Lösen unzureichenden Menge Wasser bildet das Ungelöste ein grünes Pulver, wahrscheinlich wasserfreies Salz.

Benzoglycolsaures Silberoxyd. — Das neutrale Ammoniaksalz wird durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, der Niederschlag mit ganz kaltem Wasser gewaschen und aus kochendem umkrystallisirt.

— Weifse mikroskopische Krystalle, feucht sich schnell im Licht schwärzend, schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser löslich.

			Socoloff u. Strecker.
18 C	108	37,63	37,76
7 H	7	2,44	2,57
Ag	108	37,63	37,64
8 O	64	22,30	22,03
$C^{18}AgH^7O^8$	287	100,00	100,00

Die Benzoglycolsäure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*. Die weingeistige Lösung der Benzoglycolsäure entwickelt bei längerem Stehen einen eigenthümlichen Geruch. Eine weingeistige Lösung von benzoglycolsaurem Kalk, worin noch mehr Kalksalz vertheilt ist, gibt beim Einleiten von Salzsäure keinen Benzoglycolvinester, sondern Benzoevinester.

Nachtrag zu Band V, S. 82.

Glycolsäure.

$C^4H^4O^6 = C^4H^4O^2,O^4$.

Socoloff u. Strecker (1851). *Ann. Pharm.* 80, 18.
Dessaignes. *Compt. rend.* 38, 44.

Bildung und Darstellung. 1. Benzoglycolsäure zerfällt beim Kochen mit Wasser, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, in Glycolsäure und Benzoesäure; der gröfste Theil ist schon in wenigen Stunden zersetzt, zur vollständigen Zerlegung ist tagelanges Kochen erforderlich. Die Flüssigkeit wird so lange eingedampft, als sich beim Erkalten noch Benzoesäure ausscheidet, dann mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt und zum Syrup eingedampft. Das beim Erkalten auskrystallisirte Barytsalz wird in wenig Wasser gelöst mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die filtrirte Lösung zum Syrup eingedampft, dieser in Aether gelöst und die ätherische Lösung verdunsten gelassen. Socoloff u. Strecker.

2. Eine wässrige Lösung von Leimsüfs wird durch salpetrige Säure unter Entwicklung von Stickgas zersetzt; wird die Flüssigkeit darauf mit Aether geschüttelt, so lässt diese beim Verdunsten Glycolsäure. $C^4NH^5O^4 + NO^3 = C^4H^4O^6 + HO + 2N$. Wird die Flüssigkeit nach der Einwirkung der salpetrigen Säure eingedampft, so wird die gebildete Glycolsäure in Oxalsäure verwandelt. Socoloff u. Strecker. Dessaignes erhielt die Glycolsäure auf diese Weise krystallisirt.

3. Tartronsäure*) wird auf 180° erhitzt, bis sich kein Gas mehr entwickelt, der aus fast reinem Glycolid bestehende Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen und in Kali gelöst, das so erhaltene glycolsaure Kali mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt und aus dem Silber-

*) Durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Tartersäure entsteht *Nitrotartersäure*, deren wässrige Lösung schon in der Kälte Stickoxydgas und Kohlensäure entwickelt; wird nach Beendigung der Gasentwicklung die Flüssigkeit in einem kaum auf 30° erhitzten Raume stehen gelassen, so krystallisirt *Tartronsäure*, $C^6H^4O^{10} = C^6H^4O^4,O^6$. Dessaignes (*Compt. rend.* 34, 731).

salz die Glycolsäure durch Salzsäure abgeschieden. Die Lösung der Säure krystallisirt im Vacuum. DESSAIGNES.

Eigenschaften. Platte Krystalle, welche Blätter mit gestreifter Oberfläche bilden. DESSAIGNES.

			DESSAIGNES.
4 C	24	31,58	31,64
4 H	4	5,26	5,27
6 O	48	63,16	63,09
$C^4H^4O^6$	76	100,00	100,00

Aus der Darstellungsweise 2 folgt, dass das Leimsüfs das Amid der Glycolsäure ist, $C^4NH^5O^4 = C^4AdH^3O,O^2$. (Vergl. V, 3.) — Die von HORSFORD aus dem Leimsüfs durch Chlor erhaltene eigenthümliche Säure (V, 4) ist von der Glycolsäure verschieden, da das Ammoniaksalz jener durch Chlorbaryum gefällt wird. SOCOLOFF u. STRECKER.

Verbindungen. Die Glycolsäure ist in jedem Verhältniss in Wasser löslich.

Die *glycolsauren Salze* sind gröfstentheils in Wasser leicht löslich und krystallisirbar.

Glycolsaurer Baryt. — *Darstellung* s. VI, 52. — Schmilzt beim Erhitzen zur vollkommen klaren Flüssigkeit, beim Erkalten krystallisch erstarrend. Bei starkem Erhitzen bläht er sich auf unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs und lässt kaum gefärbten kohlensauren Baryt.

			SOCOLOFF u. STRECKER.
BaO	76,6	53,34	52,70
4 C	24	16,71	16,82
3 H	3	2,09	2,27
5 O	40	27,86	28,21
$C^4BaH^3O^6$	143,6	100,00	100,00

Glycolsaures Zinkoxyd. — Man sättigt die wässrige Säure kochend mit kohlensaurem Zinkoxyd; beim Erkalten scheiden sich dem milchsauren Zinkoxyd ähnliche Krystallkrusten oder farblose undurchsichtige, sternförmig gruppirte Säulen aus. — In kaltem Wasser schwer, in 33 Th. heifsem löslich, unlöslich in Weingeist. Verliert bei 100° 14,35 Proc. Wasser (2 At.). SOCOLOFF u. STRECKER.

Bei 100°.			SOCOLOFF u. STRECKER.
ZnO	40,5	37,67	37,64
4 C	24	22,33	22,69
3 H	3	2,79	3,00
5 O	40	37,21	36,67
$C^4ZnH^3O^6$	107,5	100,00	100,00

Glycolsaures Silberoxyd. — Die Auflösung von Glycolid in Kali gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen flockigen, bald krystallisch werdenden Niederschlag, der in heifsem Wasser leicht löslich ist und daraus in grofsen Krystallen erhalten werden kann. Wird bei 100° röthlich und verliert 4,79 Proc. Wasser (1 At.). DESSAIGNES. Glycolsaures Silberoxyd durch Zersetzen von glycolsaurem Baryt mit schwefelsaurem Silberoxyd dargestellt, zersetzte sich schon in der Lösung, indem sich schwarze Flocken ausschieden. Beim Verdunsten der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure trat ebenfalls Schwärzung ein und der zurückbleibende zähe Rückstand löste sich nicht mehr vollständig in Wasser. Durch Weingeist oder Aether wurde die wässrige Lösung des Salzes nicht gefällt. STRECKER. — DESSAIGNES neutralisirte die nach 2 dargestellte Säure, ver-

setzte mit salpetersaurem Silberoxyd, filtrirte vom reducirten Silber, und erhielt aus dem Filtrat die Säure krystallisirt.

		Krystallisirt.	DESSAIGNES.
AgO	116	56,25	56,12
4 C	24	12,50	12,70
4 H	4	2,08	2,20
5 O	48	29,17	28,98
$C^4AgH^3O^6$ + Aq	192	100,00	100,00

Die Glycolsäure mischt sich mit *Weingeist* und *Aether* in jedem Verhältniss.

Glycolamid.

$C^4NH^5O^4$.

DESSAIGNES (1853). *Compt. rend.* 38. 47.

Bildung und Darstellung. 1. Man löst Glycolid in heifsem Ammoniak. — 2. Tartronsaures Ammoniak schmilzt bei 150° unter heftiger Entwicklung von Kohlensäure; wenn die Gasentwicklung weniger lebhaft geworden ist, bildet der Rückstand beim Erkalten einen dicken zerfliefslichen Syrup (wahrscheinlich glycolsaures Ammoniak). Wird dieser weiter erhitzt, so entweicht kohlensaures Ammoniak und zuletzt bleibt ein krystallisch erstarrender Rückstand, welcher beim Umkrystallisiren schöne Krystalle von Glycolamid liefert. — Leicht in Wasser, wenig in Weingeist löslich. Fad, etwas süfslich schmeckend. Reagirt schwach sauer.

4 C	24	32,00	32,10
N	14	18,66	18,29
5 H	5	6,66	6,81
4 O	32	42,68	42,80
$C^4NH^5O^4$	75	100,00	100,00

Das Glycolamid hat dieselbe Zusammensetzung wie das Leimsüfs, verhält sich aber zu diesem wie Lactamid zu Alanin (V, 852). DESSAIGNES. — [Aber Lactamid ist nach LAURENT lactaminsaures Ammoniak, während das Glycolamid kein Ammoniak zu enthalten scheint. L.]

Entwickelt mit Kali erst beim Erhitzen Ammoniakgeruch. Gibt mit Kali gekocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, Glycolsäure. — Wird nicht durch Platinlösung gefällt.

Glycolid.

$C^4H^2O^4 = C^4H^2O^2,O^2$.

DESSAIGNES. *Compt. rend.* 38, 46.

Wird Tartersäure auf 160° erhitzt, so entwickelt sich reichlich Kohlensäure und ein eigenthümlich riechender Körper; wird die Temperatur bei 180° erhalten, bis sich kein Gas mehr entwickelt, so bleibt in der Retorte eine wenig gefärbte, terpentinartige, nach einigen Tagen fest werdende Masse, welche gepulvert und mit heifsem Wasser gewaschen wird. Weifs, geschmacklos, in kaltem Wasser unlöslich, sehr wenig löslich in heifsem. Schmilzt bei 180° ohne Gewichtsverlust.

4 C	24	41,38	40,40
2 H	2	3,45	3,75
4 O	32	55,17	55,85
$C^4H^2O^4$	58	100,00	100,00

Löst sich in Kali, indem Glycolsäure entsteht.

Hippursäure.

$C^{18}NH^9O^6 = C^{18}AdH^7O^6$.

FOURCROY u. VAUQUELIN (1799). *A. Tr.* 6, 197; 7, 199. — *Scher. J.* 2, 432. — Ferner *Ann. Chim.* 69.
LIEBIG (1830). *Pogg.* 17, 389; auch *Br. Arch.* 34, 237. — *Ann. Pharm.* 12, 20.
DUMAS u. PELIGOT. *Ann. Chim. Phys.* 57, 327; *Ann. Pharm.* 14, 69.
MITSCHERLICH. *Pogg.* 33, 335.
PELOUZE. *Ann. Pharm.* 26, 60; auch *J. pr. Chem.* 13, 420.
FEHLING. *Ann. Pharm.* 28, 48.
URE. *J. Pharm.* 27, 646. — *J. chim. med.* 17, 649. *Repert.* 75, 61.
SCHWARZ. *Ann. Pharm.* 54, 29; 75, 195.
DESSAIGNES. *Compt. rend.* 21, 1224; *N. Ann. Chim. Phys.* 17, 15; *J. pr. Chem.* 37, 244.

Urinsäure, *Pferdeharnsäure*, *Acide hippurique*. — Von FOURCROY u. VAUQUELIN im Pferdeharn entdeckt, aber für Benzoesäure gehalten; von LIEBIG als eigenthümlich erkannt.

Vorkommen. Im Harn a. des *Menschen* — bei normaler Beschaffenheit in geringer Menge, LIEBIG (*Ann. Pharm.* 37, 82); reichlich bei Diabetes (100 Th. Harn lieferten 0,025 krystallisirte Hippursäure), LEHMANN (*J. pr. Chem.* 6, 112), HÜNGELD (*J. pr. Chem.* 8, 552); der Harn eines 13jährigen Mädchens, welches nur Aepfel, etwas Brod und Wasser genoss, hielt so viel Hippursäure wie der der Grasfresser, PETTENKOFER (*Ann. Pharm.* 52, 86); b. der *Pferde* — besonders bei nicht zu angestrengter Thätigkeit der Thiere, LIEBIG (*Thierchemie*, 3. Aufl., S. 86), Luxuspferde liefern reichlich Hippursäure, Ackerpferde Benzoesäure, ERDMANN u. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 26, 492); der Harn von Luxuspferden, welcher bis dahin nur Hippursäure lieferte, gab, als sie zu anstrengender Arbeit gebraucht wurden, Benzoesäure, HUTSTEIN (*N. Br. Arch.* 66, 274); Hippursäure findet sich nur im Harn der Pferde bei Fütterung mit Hafer und Heu, nicht bei Gerste und Stroh, LANDERER (*N. J. Pharm.* 20, 288); c. der *Rinder* — nur bei Fütterung mit Grünem oder Heu, RILEY (*N. J. Pharm.* 22, 354), nur spurenweise bei Fütterung mit Brandweinspülicht, SCHWARZ (*Ann. Pharm.* 54, 31); d. der *Kameele* — aufserordentlicn reichlich, SCHWARZ; e. der *Elephanten*. Im Guano, E. MARCHAND (*N. J. Pharm.* 7, 134); in den Excrementen der Raupen von Schmetterlingen und Habichtsmotten und der Schmetterlinge und Habichtsmotten selbst, J. DAVY (*N. Ed. phil. J.* 45, 17); im Ochsenblut, VERDEIL u. DOLLFUS (*Ann. Pharm.* 74, 215).

Bildung. 1. Leimsüfs = Zinkoxyd und Chlorbenzoyl in einem verschlossenen Gefäfse geben bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schneller bei 120° Hippursäure und Chlorzink ($C^4NH^5O^4,ZnO + C^{14}H^5ClO^2 = C^{18}NH^9O^6 + ZnCl + HO$). DESSAIGNES (*Compt. rend.* 37, 492).

2. Benzoesäure wird im thierischen Organismus in Hippursäure verwandelt. — Die früher im Harn eines Hundes, welcher ½ Drachme Benzoesäure gefressen hatte, gefundenen, dem Salpeter ähnlichen Krystalle waren wahrscheinlich Hippursäure. WÖHLER (*Berzelius Lehrb.*, 4. Aufl., Bd. IV, 376). Harn 2 Stunden nach dem Genuss von Benzoesäure oder eines löslichen benzoesauren Salzes gelassen, hält keine Harnsäure, gibt mit $^1/_{12}$ Salzsäure eingedampft Krystalle von Hippursäure, welche mit verdünnter Salpetersäure zur Trockne verdampft, mit Ammoniak schön purpurroth wird. AL. URE (*Repert.* 75, 61; ferner *J. Pharm.* 27, 646). KELLER nahm vor dem Schlafengehen 2 Gramm Benzoesäure, der Morgenharn reagirte ungewöhnlich stark sauer, lieferte, nach dem Eindampfen mit Salzsäure versetzt, Krystalle von Hippursäure und hält dabei Harnstoff und Harnsäure in normalem Verhältniss (*Ann. Pharm.* 43, 198. Vergl. H. SCHWARZ (*Ann. Pharm.* 54, 32). A. B. GARROD erhielt nach dem Genuss von 20—30 Gran Benzoesäure im Harn 15—29 Gran Hippursäure. Den Krystallen der Hippursäure waren Körner von Harnsäure beigemengt, welche beim Behandeln mit Weingeist ungelöst blieben. Die aus der weingeistigen Lösung erhaltene Hippursäure zeigte nicht die von URE angegebene Reaction mit Salpetersäure und Ammoniak; der Harn hielt eben so

viel Harnsäure, wie ohne Genuss von Benzoesäure (*Phil. Mag. J.* 20, 501; *J. pr. Chem.* 27, 356). — Marchand fand nach dem Genuss von 30 Gran Benzoesäure im Harn 39,2 Gran Hippursäure. Zu der Benzoesäure muss Kohlenstoff hinzugetreten sein, da sonst nur 34,23 Gran Hippursäure hätten entstehen können; treten zu der genossenen Benzoesäure $C^4NH^3O^2$ zu, so müssen aus 30 Gran 44,01 Gran entstehen. (*J. pr. Chem.* 35, 309).

Darstellung. A. *Aus dem Harn der Pferde oder Kühe.* — 1. Pferdeharn mit Salzsäure übersättigt gibt nach einiger Zeit einen gelblichbraunen Niederschlag von unreiner Hippursäure. Liebig (*Pogg.* 17, 389). — Pferdeharn gibt nur selten ohne Abdampfen mit Salzsäure Hippursäure; daher wird auf $^1/_6$—$^1/_8$ abgedampft, mit Salzsäure versetzt und die krystallisirte Säure gereinigt. Schwarz (*Ann. Pharm.* 54, 29). — 100 Th. Kuhharn mit 2 bis 3 Theilen roher Salzsäure versetzt, scheiden Hippursäure aus. Riley (*N. J. Pharm.* 22, 354). — 2. Frischer Harn von Pferden oder Kühen wird sogleich mit überschüssiger Kalkmilch versetzt, einige Augenblicke gekocht, colirt, das Filtrat je nach der Concentration auf $^1/_6$—$^1/_{12}$ abgedampft und mit Salzsäure übersättigt. Gregory. — Frischer Kuhharn wird mit Kalkhydrat gemengt, einmal aufgekocht, vom Kalk abgegossen, auf $^1/_8$ eingekocht, nach dem Erkalten mit Salzsäure übersättigt und nach 12 Stunden die Hippursäure gesammelt. Bei längerem Kochen mit Kalkmilch entsteht ein brauner harziger Körper, welcher die Reinigung der Säure sehr erschwert. Städeler (*Ann. Pharm.* 77, 18).

Die durch Salzsäure ausgeschiedene Hippursäure ist bräunlich gefärbt und hat einen unangenehmen Harngeruch, weshalb sie noch zu reinigen ist: a. Man kocht mit gebranntem Kalk und versetzt das Filtrat kochend so lange mit Chlorkalk, bis der Harngeruch verschwunden ist, fügt darauf Thierkohle hinzu, bis das Filtrat farblos ist, versetzt das Filtrat mit Salzsäure und lässt erkalten. Liebig (*Pogg.* 17, 389). — Man versetzt den zum Syrup verdampften Harn mit dem gleichen Volum roher Salzsäure, setzt chlorsaures Kali hinzu, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, und lässt erkalten. Das chlorsaure Kali zerstört nur Harz und Extractivstoffe. Rieckher (*Jahrb. pr. Pharm.* 10, 244). — Die Reinigung durch Chlorkalk (oder Salzsäure und chlorsaures Kali) ist zu verwerfen, weil hierbei Hippursäure in Benzoesäure umgewandelt wird. Dumas u. Peligot, Schwarz. — b. Die rohe Säure wird ausgepresst, mit 10 Th. kochendem Wasser und überschüssiger Kalkmilch versetzt, die colirte und ausgepresste Flüssigkeit so lange mit Alaunlösung versezt, bis die alkalische Reaction aufhört, auf 40° erkalten gelassen, so lange kohlensaures Natron zugesetzt, als ein Niederschlag entsteht, colirt, ausgepresst und durch Salzsäure gefällt. Die gefällte Hippursäure wird mit Wasser gewaschen und ausgepresst, in kochendem Wasser gelöst, der Lösung Blutkohle zugefügt (auf 1 Pfund Hippursäure 1 Unze Blutkohle) und kochend durch Papier filtrirt. Bensch (*Ann. Pharm.* 58, 267). — c. Die rohe Säure wird mit Kalkmilch gekocht, wobei der meiste Farbstoff beim Niederschlag bleibt, das Filtrat mit überschüssigem kohlensauren Natron gefällt, gekocht, filtrirt und mit Chlorcalcium gefällt, wobei der niederfallende kohlensaure Kalk noch Farbstoff mit niederreifst, filtrirt und mit Salzsäure gefällt. Schwarz (*Ann. Pharm.* 54, 29). — d. Man vertheilt die rohe Säure in der gleichen Menge Wasser, versetzt mit $^1/_6$ Salpetersäure von 1,3 spec. Gew., filtrirt nach 24 Stunden und wäscht mit kaltem Wasser.

Hutstein (*N. Br. Arch.* 66, 274). — [Von beigemischter Benzoesäure reinigt man die krystallisirte Hippursäure, indem man die Mischung mit etwas Wasser übergiefst, Aether zusetzt und schüttelt, wodurch sich die Benzoesäure vollständig auflöst. Liebig.]

B. *Aus Menschenharn.* — Der frische Harn wird im Wasserbade zum Syrup abgedampft, mit etwas Salzsäure versetzt, mit dem gleichen Volum Aether geschüttelt, welcher die Hippursäure löst. Wenn sich die ätherische Lösung nach 1 Stunde nicht abgeschieden hat, so wird $^1/_{20}$ Volum (vom Gemisch) Weingeist zugesetzt, worauf sich augenblicklich die Flüssigkeit in 2 Schichten theilt. Die obere Schicht hält aufser der Hippursäure wegen des Weingeists etwas Harnstoff gelöst, weshalb sie mit etwas Wasser geschüttelt wird, wodurch der Weingeist und der Harnstoff aufgenommen wird, während die Hippursäure im Aether gelöst bleibt. Die beim Verdunsten des Aethers krystallisirende Hippursäure ist durch eine harzähnliche Substanz gelblich oder braun gefärbt, welche sich leicht durch etwas Blutkohle entfernen lässt. Liebig (*Ann. Pharm.* 50, 170).

Eigenschaften. Lange wasserhelle oder milchweifse Säulen, dem 2- u. 2-gliedrigen System angehörend. Spaltbar nach p-Flächen: u', u, y und i; u : u' = 80° 8'; u' : u = 99° 52'; i : u = 214° 49', Dauber (*Ann. Pharm.* 74, 202); u : u' = 80° 1'; u' : u = 99° 59'; i : i = 98° 30'; y : y = 88° 30'; i : u = 114° 49'; y : u = 123° 15', Schabus (*Wien. Akad.* 1850, 2, 211). Das Verhältniss der Achsen = 1 : 0,9760 : 1,1605, Dauber; = 1 : 0,97442 : 1,2606, Schabus. — Reinsch erhielt bei freiwilligem Verdunsten der Lösung Octaedern ähnliche Krystalle (*Jahrb. pr. Pharm.* 20, 217). — Von fettähnlichem Demantglanz. Von 1,308 spec. Gew. Schabus. Bei der Bildung des Hippursäurevinesters aus Hippursäure und Weingeist beobachtete Liebig Hippursäure in blumenkohlartigen Massen. Dieselben erhielt Schwarz (*Ann. Pharm.* 75, 191) bei der Darstellung des Hippursäurevinesters in der Mutterlauge des Esters; sie schieden sich aus ihrer heifsen wässrigen Lösung unverändert ab, aus der Lösung in Ammoniak wurde durch Salzsäure krystallisirte Hippursäure gefällt. — Schmilzt beim Erwärmen und erstarrt krystallisch. Röthet schwach Lackmus, schmeckt nicht sauer.

			Liebig.	Dumas u. Peligot.	Mitscherlich.	Liebig aus Menschenharn.	Schwarz amorph.
18 C	108	60,74	60,69	60,5	60,63	59,47	60,36
N	14	7,82	7,42	7,7	7,90		7,88
9 H	9	4,96	5,09	5,0	4,98	5,15	5,35
6 O	48	26,48	26,80	26,8	26,49		26,21
$C^{18}NH^9O^6$	179	100,00	100,00	100,0	100,00		100,00

Pelouze betrachtet die Hippursäure als eine Verbindung von Bittermandelöl, Blausäure und Ameisensäure ($C^{18}NH^9O^6 = C^{14}H^6O^2 + C^2NH + C^2H^2O^4$), weil sie bei trockner Destillation Blausäure und beim Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure, Kohlensäure, Benzoesäure und Ammoniak liefert. Dagegen bemerken Socoloff u. Strecker, dass die übrigen Verbindungen, welche Ameisensäure mit einem Aldide enthalten, unter diesen Umständen das Aldid selbst liefern. Z. B. Mandelsäure (VI, 43). — Da die Hippursäure beim Kochen mit Bleihyperoxyd und Wasser in Benzamid und Kohlensäure zerfällt, so betrachtet sie Fehling als Benzamid, gepaart mit Fumarsäure ($2(C^{18}NH^9O^6) = 2(C^{14}NH^7O^2) + C^8H^4O^8$), wogegen Socoloff u. Strecker bemerken, dass Fumarsäure mit Bleihyperoxyd gekocht, keine Kohlensäure liefert. — Aus dem Zerfallen der Hippursäure in Benzoesäure und Leimsüfs schliefst Dessaignes, dass sie eine Verbindung von wasserfreier Benzoesäure mit wasserfreiem Leimsüfs sei (welche der Leimsüfsschwefelsäure entsprechen würde, V, 5), ($C^{18}NH^9O^6$

$= C^4NH^4O^3, C^{14}H^5O^3$), wofür auch die Bildung aus Chlorbenzoyl und Leimsüfszinkoxyd zu sprechen scheint; dann lässt sich aber, wie BERZELIUS bemerkt, die Zersetzung durch Bleihyperoxyd nicht erklären. — H. SCHWARZ glaubt, die Hippursäure enthalte Benzil und Leimsüfs: $2(C^{18}NH^9O^6) = C^{28}H^8O^4 + 2C^4NH^5O^4$. (*Ann. Pharm.* 75, 210). Nach SOCOLOFF u. STRECKER ist die Hippursäure das Amid der Benzoglycolsäure, da sie den übrigen Amiden analog bei der Behandlung mit salpetriger Säure Benzoglycolsäure liefert. Sie unterscheidet sich von den meisten Amidsäuren dadurch, dass sie das Amid einer einbasischen Säure ist, wie z. B. auch die Anthranilsäure das Amid der einbasischen Salicylsäure ist. (*Ann. Pharm.* 80, 17). Vergl. HEINTZ (*Zoochemie*, S. 283).

Zersetzungen. 1. Wird beim *Erhitzen* schwarz, gibt ein krystallisches, stark nach Benzoë riechendes Sublimat von Benzoesäure und benzoesaurem Ammoniak, entwickelt starken Geruch nach Blausäure und lässt viel poröse Kohle. LIEBIG. Gibt, in der Retorte erhitzt, bei 210° Anflug von Benzoesäure, siedet bei 240°, indem sich roth gefärbte Benzoesäure verflüchtigt, Blausäure entweicht und Benzonitril überdestillirt. In der Retorte bleibt ein harzähnliher, in der Kälte spröder, beim Erwärmen weich werdender, in Wasser kaum, leicht in Weingeist und Aether löslicher Körper. LIMPRICHT u. v. USLAR (*Ann. Pharm.* 88, 133). — 2. Reine Hippursäure kann tagelang mit Wasser gekocht werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. STÄDELER. — Dampft man Pferdeharn sehr rasch ein, so entwickelt sich Ammoniakgeruch und der Harn enthält Benzoesäure. FEHLING. — Beim Kochen des Harns für sich wird die Hippursäure leicht in Benzoesäure verwandelt. DUMAS u. PELIGOT, GREGORY. Beim raschen Einkochen von Kuhharn entsteht keine Benzoesäure. STÄDELER. — 3. Hippursäure mit überschüssigem *Kali* oder *Natron* $^1/_2$ Stunde lang gekocht, gibt benzoesaures Salz und Leimsüfs. DESSAIGNES. Beim Kochen mit Kalkmilch wird sie nicht zersetzt. GREGORY, SCHWARZ. — 4. Aus heifser concentrirter *Salzsäure* krystallisirt die Hippursäure unverändert heraus, LIEBIG; bei längerem Kochen wird sie aber vollständig in Benzoesäure und Leimsüfs zersetzt; ebenso wirkt mit 2 Th. Wasser verdünntes *Vitriolöl;* bei 20 Minuten langem Kochen mit Salpetersäure entsteht Benzoesäure und Leimsüfs-Salpetersäure; *Oxalsäure* 2 Stunden lang mit einer sehr concentrirten Lösung von Hippursäure gekocht, verwandelt diese in Benzoesäure, die Mutterlauge hält Leimsüfs-Oxalsäure, DESSAIGNES. Bei dieser Umwandlung entwickelt sich kein Gas; 100 Th. Hippursäure geben mit Salzsäure gekocht 67,49 Benzoesäure und 59,08 Leimsüfs-Salzsäure. (Rechnung verlangt 68,15 Benzoesäure und 62,09 Leimsüfs-Salzsäure.) — 5. Eine Lösung von Hippursäure in kalter Salpetersäure wird durch *salpetrige Säure* in Benzoglycolsäure, Stickgas und Wasser zerlegt. ($C^{18}NH^9O^6 + NO^3 = C^{18}H^8O^8 + 2N + HO$). — Hippursäure wird durch salpetrigsaures Kali beim Kochen nicht zersetzt, weil sie die salpetrige Säure nicht frei macht. — Wässrige Hippursäure wird in der Kälte durch salpetrige Säure nicht zersetzt; in der Hitze entwickelt sich Stickgas und Untersalpetersäure, welche weiter zersetzend wirkt. Die Lösung von Hippursäure in Vitriolöl wird durch salpetrige Säure nicht verändert. SOCOLOFF u. STRECKER. — 6. In einem kalten Gemisch von Vitriolöl und rauchender Salpetersäure wird die Hippursäure zu Nitrohippursäure. BERTAGNINI. — 7. Wird die Lösung der Hippursäure in *Vitriolöl* über 120° erhitzt, so tritt Schwärzung ein, es sublimirt Benzoesäure und schweflige Säure entweicht. Wird mit dem Erhitzen aufgehört, wenn die schweflige Säure sich zu entwickeln anfängt, und die schwarze Masse in Wasser gegossen, so enthält die Flüssigkeit keine Benzoe-

säure. LIEBIG. — 8. Die wässrige Lösung wird durch *Chlor*gas nicht zersetzt, wohl aber beim Kochen mit einem grofsen Ueberschuss von *Chlorkalk*. LIEBIG. Wird Chlorgas in eine Lösung von Hippursäure in Wasser geleitet, so entsteht unter Entwicklung von Stickgas Benzoglycolsäure. GÖSSMANN. ($C^{18}NH^9O^6 + 3KO + 3Cl = C^{18}H^8O^8 + N + HO + 3KCl.$) — 9. Beim Kochen von Hippursäure mit *Braunstein* und sehr verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich viel Kohlensäure, beim Erkalten scheidet sich Benzoesäure aus und die Flüssigkeit hält schwefelsaures Ammoniak. PELOUZE. — 10. Beim Kochen mit *Bleihyperoxyd* und Wasser gibt die Hippursäure Benzamid, Kohlensäure und Wasser ($C^{18}NH^9O^6 = C^{14}NH^7O^2 + 4CO^2 + 2HO$). FEHLING. — Beim Erwärmen von Hippursäure mit Bleihyperoxyd und überschüssiger Schwefelsäure oder Salpetersäure entsteht Kohlensäure und Hipparaffin. SCHWARZ (*Ann. Pharm.* 75, 195) — Kocht man Hippursäure mit Wasser und Bleihyperoxyd und setzt nur von Zeit zu Zeit so viel Schwefelsäure zu, als nöthig ist, um das gebildete hippursaure Bleioioxyd zu zersetzen, so bildet sich nur Benzamid. — Bei der Einwirkung von Bleihyperoxyd auf Hippursäure entsteht ein eigenthümliches, Augen und Lungen reizendes Gas; das dabei destillirende Wasser röthet schwach Lackmus, reducirt, mit Ammoniak versetzt, salpetersaures Silberoxyd, verliert den Geruch aber nicht bei Zusatz von Kali, ist also keine Ameisensäure. SCHWARZ. — 10. Hippursäure mit überschüssigem Kalk gelinde erhitzt, gibt ohne alle Spur von Ammoniak eine nach Benzin riechende Flüssigkeit, welche mit Salzsäure behandelt sich in weifse Krystallschuppen verwandelt, nach dem Rectificiren aber reines Benzin [Benzonitril? L.] gibt. GERHARDT. — 11. Hippursäure wird durch Einfluss eines *Ferments* bei Gegenwart von Alkali in Benzoesäure und Leimzucker zersetzt. BUCHNER (*Ann. Pharm.* 78, 203).

Verbindungen. Die Hippursäure löst sich in 600 Th. Wasser von 0°, leichter in heifsem. LIEBIG.

Die Hippursäure zersetzt die kohlensauren Alkalien. Die *hippursauren Salze*, *Hippurates*, sind meistens $C^{18}NH^8MO^6$ und gröfstentheils in Wasser löslich.

Aus ihrer wässrigen Lösung wird durch stärkere Säuren die Hippursäure sogleich als weifses Krystallpulver ausgeschieden, ohne dass, wie bei den benzoesauren Salzen, zuerst eine Trübung entsteht. SCHWARZ.

Hippursaures Ammoniak. — a. *Einfach.* — Krystallisirt schwierig; die Auflösung verliert beim Abdampfen Ammoniak. LIEBIG.

b. *Zweifach.* — Krystallisirt beim Abdampfen der Lösung von Hippursäure in Ammoniak, selbst in überschüssigem. Mikroskopische quadratische Säulen mit auf die Ecken gesetzter 4flächiger Zuspitzung. Die Krystalle der untern Schicht sind viel besser ausgebildet, als die der oberen, welche aus undeutlichen krystallischen Krusten besteht. Verliert nach dem Trocknen über Vitriolöl bei 100° 4,115 Proc. Wasser (2 At.). SCHWARZ.

	Bei 100°.		SCHWARZ.
36 C	216	54,95	54,61
3 N	42	10,69	
23 H	23	5,86	6,05
14 O	112	28,50	
$C^{18}NH^8(NH^4)O^6 + C^{18}NH^9O^6 + 2Aq$	393	100,00	

Verliert beim Erhitzen auf 180 — 200° viel Ammoniak und lässt einen rothen Rückstand, welcher in heifsem Wasser gelöst rosenroth

gefärbte Krystalle von Hippursäure gibt. LIEBIG, SCHWARZ. — Löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist, wenig in Aether. SCHWARZ.

Hippursaures Kali. — a. *Einfach.* — Man löst Hippursäure in kohlensaurem Kali, neutralisirt das überschüssige kohlensaure Kali behutsam mit heifser wässriger Hippursäure und reinigt die erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus Weingeist, Waschen mit Aether und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser. Wenn zu viel Säure zugesetzt ist, so krystallisirt zuerst etwas 2fachsaures Salz. Wenn die mit Aether gewaschenen Krystalle sogleich getrocknet werden, so fliefsen sie zu einer klebrigen Masse zusammen. SCHWARZ.

	Bei 100°.		SCHWARZ.
KO	47,2	21,73	21,74
18 C	108	49,72	49,58
N	14	6,44	
8 H	8	3,68	3,87
5 O	40	18,43	
$C^{18}NKH^8O^6$	217,2	100,00	

	Krystallisirt.		SCHWARZ.
KO	47,2	20,06	19,91
18 C	108	45,92	45,78
N	14	5,95	
10 H	10	4,25	4,30
7 O	56	23,82	
$C^{18}NKH^8O^6 + 2 Aq$	235,2	100,00	

Zeigt beim Verkohlen angenehmen Geruch, dem der *Satureja hortensis* ähnlich, ganz verschieden von dem, welchen freie Hippursäure entwickelt. — Löst sich leicht in Wasser, wird daraus nicht durch Weingeist oder Aether gefällt; löst sich wenig in kaltem absolutem Alkohol oder Aether, mehr in warmem, krystallisirt daraus beim Erkalten. SCHWARZ.

b. *Zweifach.* — Durch Auflösen von überschüssiger Hippursäure in kohlensaurem Kali. — Krystallisirt schon bei geringer Concentration in breiten atlasglänzenden Blättern, welche unter dem Mikroskop als quadratische Säulen mit abgestumpften Endkanten erscheinen. Verliert bei 100° 4,77 Proc. Wasser (2 At.). SCHWARZ.

	Bei 100°.		SCHWARZ.
KO	47,2	11,18	11,28
36 C	216	51,26	52,01
2 N	28	6,63	
19 H	19	4,50	4,72
14 O	112	26,53	
$C^{18}NH^8KO^6 + C^{18}NH^9O^6 + 2Aq$	422,2	100,00	

Ist wohl nur Hippursäure, gemengt mit einfachsaurem Salz; SCHWARZ stellte die Analyse mit einer zu geringen Menge an. GERHARDT (*N. J. Pharm.* 21, 314).

Hippursaures Natron. — Durch vorsichtiges Neutralisiren von Hippursäure mit kohlensaurem Natron, Eindampfen zur Trockne und Auflösen in Weingeist. Schwach gelblich gefärbte Krystallmasse. — Verliert über Vitriolöl getrocknet bei 100° kein Wasser. SCHWARZ.

			Schwarz.
2 NaO	62	15,07	15,01
36 C	216	52,55	52,57
2 N	28	6,81	
17 H	17	4,14	4,29
11 O	88	21,43	
$2(C^{18}NH^8NaO^6) + Aq$	411	100,00	

Hippursaurer Baryt. — a. *Basisch.* — Man kocht die wässrige Säure mit kohlensaurem Baryt und filtrirt; die alkalische Flüssigkeit gelatinirt beim Abdampfen und gibt beim Erkalten erst porcellanartige weiſse Krystalle und erstarrt dann völlig. Die im Vacuum getrocknete Masse schmilzt beim Erwärmen ohne Verlust zu durchsichtigem Glase. Liebig.

b. *Einfach.* — Löst man a in Wasser und fügt Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzu, so krystallisirt das einfachsaure Salz in durchsichtigen Blättchen. Liebig. Man löst Hippursäure in überschüssigem Barytwasser und fällt den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure, oder behandelt kohlensauren Baryt mit wässriger Hippursäure, so dass ein Ueberschuss von kohlensaurem Baryt bleibt. Die Lösung gibt beim Abdampfen Krystallkrusten, welche aus mikroskopischen quadratischen Säulen bestehen. Verliert über Vitriolöl getrocknet bei 100° 3,74 Proc. Wasser (1 At.). Schwarz.

	Bei 100°.		Schwarz.
BaO	76,6	31,06	30,85
18 C	108	43,79	43,99
N	14	5,68	
8 H	8	3,24	3,46
5 O	40	16,33	
$C^{18}NBaH^8O^6$	246,6	100,00	

	Krystallisirt.		Schwarz.
BaO	76,6	29,97	
18 C	108	42,25	41,79
N	14	5,48	
9 H	9	3,52	3,73
6 O	48	18,78	
$C^{18}NBaH^8O^6 + Aq$	255,6	100,00	

Hippursaurer und benzoesaurer Baryt. — Ein Gemenge von Benzoesäure und Hippursäure — mag es gleiche Aequivalente beider Säuren enthalten oder nicht — mit Barytwasser gesättigt, mit Kohlensäure behandelt, aufgekocht, filtrirt und abgedampft, setzt zuerst silberglänzende Blättchen von Benzoesäure, dann bei weiterem Abdampfen wachsglänzende rhombische Tafeln von hippursaurem Baryt ab, zuletzt gibt die fast syrupdicke Mutterlauge matte Krystallwarzen des Doppelsalzes. Diese werden von den beigemengten Krystallen des hippursauren Baryts ausgelesen und aus Wasser umkrystallisirt. Verliert bei 100° 7,49 Proc. Wasser (4 At.). Schwarz (*Ann. Pharm.* 75, 192).

	Bei 100°.		Schwarz.
2 BaO	153,2	34,42	34,24
32 C	192	43,13	43,42
N	14	3,14	3,61
14 H	14	3,14	3,59
9 O	72	16,17	15,14
$C^{14}BaH^5O^4 + C^{18}NBaH^8O^6 + Aq$	445,2	100,00	100,00

Hippursaurer Strontian. — Kohlensaurer Strontian wird in wässriger Hippursäure gelöst; die Krystalle werden mehrmals aus

kaltem Weingeist umkrystallisirt. — Schieſst aus der heiſsen Lösung in Wasser oder Weingeist in breiten Blättern an, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen und unter dem Mikroskop als quadratische Säulen mit geraden Endflächen erscheinen. — Löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser und Weingeist, leicht in heiſsem. Verliert bei 100° 3,74 Proc. Wasser (5 At.). SCHWARZ.

		Bei 100°.	SCHWARZ.
SrO	51,8	23,35	23,42
18 C	108	48,69	48,83
N	14	6,31	
8 H	8	3,61	4,01
5 O	40	18,04	
$C^{18}NSrH^8O^6$	221,8	100,00	

		Krystallisirt.	SCHWARZ.
SrO	51,8	19,41	19,40
$C^{18}NH^8O5$	170	63,72	
5 HO	45	16,87	16,23
$C^{18}NSrH^8O^6 + 5 Aq$	266,8	100,00	

Hippursaurer Kalk. — Man löst Hippursäure in Kalkmilch, filtrirt, leitet Kohlensäure durch das Filtrat, filtrirt und lässt krystallisiren. SCHWARZ. Man erhitzt die wässrige Säure mit kohlensaurem Kalk; beim Erkalten krystallisiren rhombische Säulen, beim Abdampfen glänzende Blätter. LIEBIG. Schiefe rhombische Säulen. SCHWARZ. 4seitige Säulen, dem 2- u. 2-gliedrigen System angehörend. Flächen u, u', a, a', ii und z; u : u' = 83° 44'; a : a' = 114° 18'; a' : zu a' = 134° 18'; Verhältniss der Axen = c : 1,9244 : 3697. SCHABUS. Spec. Gew. = 1,318. SCHABUS (*Wien. Akad.* 1850, 2, 214). Verliert bei 100° 11,97 Proc. Wasser (3 At.).

		Bei 100°.	SCHWARZ.
CaO	28	14,14	14,31
18 C	108	54,54	54,40
N	14	7,07	
8 H	8	4,04	4,01
5 O	40	20,21	
	198	100,00	

		Krystallisirt.	LIEBIG.	SCHWARZ.
CaO	28	12,44	12,53	
$C^{18}NH^8O^5$	170	65,57		
3 HO	27	11,99		12,00
	225	100,00		

Löst sich in 18 Th. kaltem und in 6 Th. kochendem Wasser. LIEBIG.

Hippursaure Bittererde. — Man löst kohlensaure Bittererde in der wässrigen Säure. Krystallisirt aus der ziemlich concentrirten Lösung in Krystallwarzen; diese werden mit möglichst wenig Wasser gewaschen. Verliert, über Vitriolöl getrocknet, bei 100° 15,35 Proc. Wasser (4 At.).

		Bei 100°.	SCHWARZ.
MgO	20	10,07	10,04
18 C	108	54,27	53,74
N	14	7,03	
9 H	9	4,52	5,05
6 O	48	24,11	
$C^{18}NMgH^8O^6 + Aq$	199	100,00	

Hippursaures Bleioxyd. — a. *Basisch.* — Wird Bleioxyd mit Hippursäure und Wasser gekocht, so löst sich ein Theil, während das Uebrige eine zähe Masse bildet, welche selbst unter Wasser leicht schwarz wird. Die Lösung gibt beim Eindampfen auf der Oberfläche eine glänzende Haut und bei stärkerer Concentration erstarrt das Ganze zu einer weifsen Masse. LIEBIG.

b. *Einfach.* — Man vermischt die heifse Lösung eines hippursauren Salzes mit Bleizucker; beim Erkalten entstehen perlglänzende Blätter, welche in heifser Luft verwittern. LIEBIG. Kaltes hippursaures Kali gibt mit Bleizucker einen weifsen käsigen Niederschlag, welcher sich schwer in kochendem Wasser löst; die Lösung verdünnt und kochend durch einen heifs erhaltenen Trichter filtrirt, gibt seidenglänzende, büschelförmig vereinigte feine Nadeln, welche sich oft plötzlich, besonders in concentrirten Lösungen, unter Aufnahme von 1 At. Wasser vollständig in breite glänzende Blättchen verwandeln, die sich deutlich als 4seitige Tafeln erkennen lassen. Die Lösung des Salzes gibt je nach der Verdünnung und verschieden langem Stehenlassen die nadelförmigen oder die blättrigen Krystalle. Das Krystallwasser entweicht aus beiden bei 100°. SCHWARZ.

	Bei 100°.		SCHWARZ.
PbO	111,8	39,67	39,35
18 C	108	38,33	38,50
N	14	4,97	
8 H	8	2,84	3,02
5 O	40	14,19	
$C^{18}NPbH^8O^6$	281,8	100,00	

	Nadeln.		SCHWARZ.
PbO	111,8	37,28	36,92
$C^{18}NH^8O^5$	170	56,72	
2 HO	18	6,00	
$C^{18}NPbH^8O^6 + 2Aq$	299,8	100,00	

	Blätter.		LIEBIG.	SCHWARZ.
PbO	111,8	36,20	35,94	36,08
$C^{18}NH^8O^5$	170	55,05		
3 HO	27	8,75		
$C^{18}NPbH^8O^6 + 3Aq$	308,8	100,00		

Hippursaures Eisenoxyd. — Die löslichen hippursauren Salze fällen die Eisenoxydsalze rostbraun. LIEBIG. Neutrales Anderthalb-Chloreisen gibt mit kaltem hippursauren Kali einen hellisabellgelben, voluminosen Niederschlag, welcher in heifsem Wasser oder beim Trocknen bei 30° unter Ausscheidung von Wasser zu einer braunen terpenthinartigen Masse zusammenfliefst. — Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, besonders in heifsem; scheidet sich beim Erkalten der Lösung theils amorph, theils in Büscheln von rothen schiefen rhombischen Säulen aus.

Hippursaures Kobaltoxydul. — Kohlensaures Kobaltoxydul gibt mit wässriger Hippursäure eine schöne rothe Lösung; aus dieser wird das Kobaltsalz durch Weingeist gefällt, mit Weingeist gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt. Rosenrothe Warzen aus concentrisch gruppirten, mikroskopischen, 4seitigen Säulen bestehend, welche, über

Vitriolöl getrocknet, bei 100° 17,53 Proc. Wasser verlieren (5 At.) und violett werden.

CoO	37,6	18,11	17,90
18 C	108	52,02	51,97
N	14	6,74	
8 H	8	3,85	4,06
5 O	40	19,28	
	207,6	100,00	

Hippursaures Nickeloxydul. — Ueberschüssiges kohlensaures Nickeloxydul mit wässriger Hippursäure behandelt. Die Lösung gibt nach dem Eindampfen über Vitriolöl apfelgrüne undeutlich krystallische Häute. Löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, besser in heifsem Wasser oder Weingeist; in Aether unlöslich.

	Bei 100°.		
NiO	37,6	18,11	18,02
18 C	108	52,02	51,62
N	14	6,74	
8 H	8	3,85	4,13
5 O	40	19,28	
$C^{18}NNiH^8O^6$	207,6	100,00	

	Krystallisirt.		SCHWARZ.
NiO	37,6	14,86	
18 C	108	42,76	42,75
N	14	5,55	
13 H	13	5,15	5,85
10 O	80	31,68	
$C^{18}NNiH^8O^6 + 5Aq$	252,6	100,00	

Hippursaures Kupferoxyd. — Scheidet sich beim Eindampfen einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einem löslichen hippursauren Salze in grünen Krystallen aus, welche aus heifsem Weingeist umkrystallisirt werden. Mikroskopische schiefe rhombische Säulen. Wenig in kaltem Wasser, leicht in heifsem Weingeist löslich. Verliert, über Vitriolöl getrocknet, bei 100° 13,33 Proc. Wasser (3 At.).

	Bei 100°.		SCHWARZ.
CuO	39,8	18,97	18,77
18 C	108	51,48	51,39
N	14	6,68	
8 H	8	3,81	4,04
5 O	40	19,06	
$C^{18}NCuH^8O^6$	209,8	100,00	

	Krystallisirt.		SCHWARZ.
CuO	39,8	16,81	
18 C	108	45,61	45,52
N	14	5,91	
11 H	11	4,64	4,91
8 O	64	27,03	
$C^{18}NCuH^8O^6 + 3Aq$	236,8	100,00	

Hippursaures Quecksilberoxydul. — Die löslichen hippursauren Salze geben mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen weifsen käsigen Niederschlag. LIEBIG.

Hippursaures Silberoxyd. — Hippursaures Kali gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen käsigen weifsen Niederschlag; wird dieser in kochendem Wasser gelöst und die Lösung heifs filtrirt, so schiefsen

beim Erkalten seidenglänzende Nadeln an. — Verliert, über Vitriolöl getrocknet, bei 100° 3,42 Proc. Wasser (1 At.). SCHWARZ.

		Bei 100°.	DUMAS u. PELIGOT.	SCHWARZ.
18 C	108	37,76		37,57
N	14	4,89		
Ag	108	37,76	37,33	37,21
8 H	8	2,80		2,86
6 O	48	16,79		
$C^{18}NAgH^8O^6$	286	100,00		

		Krystallisirt.	LIEBIG.	SCHWARZ.
18 C	168	36,61		36,44
N	14	4,75		
Ag	108	36,61	36,40	36,32
9 H	9	3,12		3,10
7 O	56	18,99		
$C^{18}NAgH^8O^6 + Aq$	295	100,00		

Die Hippursäure löst sich leicht in *Weingeist*, weniger in *Aether*.

Hippursäurevinester.

$$C^{22}NH^{13}O^6 = C^4H^5O,C^{18}NH^8O^5.$$

STENHOUSE. *Ann. Pharm.* 31, 148.
LIEBIG. *Ann. Pharm* 65, 351.

Bildung und Darstellung. 1. Lässt man eine in der Wärme gesättigte Lösung von Hippursäure in Weingeist Monate lang an einem warmem Orte stehen, so scheidet sich anfänglich Hippursäure in blumenkohlartigen Massen aus (VI, 57) und zuletzt bilden sich Krystalle, welche sich wie Hippursäurevinester verhalten. LIEBIG. — 2. Man destillirt mehrere Stunden lang eine Lösung von Hippursäure in Weingeist von 0,815 unter fortwährendem Durchleiten von Salzsäuregas, indem der abdestillirende Weingeist immer wieder zurückgegossen wird. Wenn die Flüssigkeit dick und ölig geworden ist, wird der Ester durch Verdünnen mit Wasser als dickes Oel ausgefällt, das, vom Weingeist und von der Säure befreit, krystallisch erstarrt. STENHOUSE.

Eigenschaften. Krystallisirt aus der etwas verdünnten weingeistigen Lösung in weifsen seidenglänzenden, fettig anzufühlenden Nadeln. Geruchlos. Schmeckt terpenthinölartig. Spec. Gew. = 1,043. Schmilzt bei 44°, bei 32° krystallisch erstarrend. STENHOUSE.

				STENHOUSE.
22 C	132	63,77	63,72	62,89
N	14	6,76		5,56
13 H	13	6,28		6,42
6 O	48	23,19		25,13
	207	100,00		100,00

Zersetzungen. 1. Erleidet beim Destilliren eine theilweise Zersetzung, indem Geruch nach bittern Mandeln auftritt. Beim Erhitzen an der Luft entwickelt er Benzoesäure und entzündet sich späterhin. — 2. Beim Erwärmen mit *Salpetersäure* entwickelt sich Stickoxydgas und bei gelinder Wärme erhält man Hippursäure, beim Kochen Benzoesäure. — 3. *Salzsäure* zersetzt den Ester in Hippursäure und

Weingeist. — 4. *Vitriolöl* erzeugt in der Wärme unter Schwärzung Benzoesäure. — 5. Trocknes *Chlorgas* wird von geschmolzenem Hippursäurevinester unter Entwicklung von Salzsäure absorbirt; man erhält nach Verjagen des überschüssigen Chlors eine dem Chlorbenzoyl ähnlich riechende weifse Substanz, welche mit Wasser keine Benzoesäure gibt, sich in Wasser wenig, leicht in Weingeist oder Aether löst und aus der Lösung in büschelförmigen Krystallen anschiefst, welche schwerer als Wasser und völlig neutral sind. Beim Erhitzen mit Kalilauge geben sie Chlorkalium, und nach dem Ansäuern der Flüssigkeit scheiden sich Krystalle aus, welche weder der Hippursäure noch der Benzoesäure ähnlich sind. — 6. Beim Erhitzen mit *Kalilauge* zerfällt der Hippursäurevinester in Weingeist und Hippursäure. Eben so wirkt *Ammoniakflüssigkeit;* trocknes Ammoniakgas ist ohne Wirkung. STENHOUSE.

Anhang zur Hippursäure.

Hipparaffin. $C^{16}NH^7O^2$ ($= C^{14}CyH^5 + 2HO$? GM.)

H. SCHWARZ. *Ann. Pharm.* 75, 201.

Von ἵππος und parum affinis.

Bildung und Darstellung. Beim Erwärmen von Hippursäure, Wasser und Bleihyperoxyd mit mehr Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure, als zum Neutralisiren des entstandenen Bleioxyds hinreicht. — Man erwärmt gelinde Hippursäure mit Wasser und einem reichlichen Ueberschuss von Bleihyperoxyd und Schwefelsäure, bringt die steif gewordene Masse heifs aufs Filter und wäscht mit heifsem Wasser alle Säure aus. — (Die Flüssigkeit setzt beim Erkalten noch etwas Hipparaffin ab und das Filtrat hiervon nach dem Sättigen mit Ammoniak und Abdampfen noch mehr; zugleich findet sich etwas Benzamid und, wenn nicht lange genug erwärmt war, auch Hippursäure.) — Der Rückstand auf dem Filter wird getrocknet, gepulvert, mit ziemlich viel starkem Weingeist gekocht, heifs filtrirt und der Rückstand mit kochendem Weingeist gewaschen. Die weingeistige Lösung liefert beim Erkalten und Abdampfen bis auf den letzten Tropfen Nadeln von Hipparaffin; diese werden über Vitriolöl getrocknet — in der Wärme könnten sie durch anhängenden Weingeist zerfliefsen — mit Wasser, dem etwas Ammoniak zugefügt ist, ausgekocht und gewaschen.

Eigenschaften. Krystallisirt aus heifsem Weingeist in seidenglänzenden, höchst feinen, weichen, büschelförmig dicht verfilzten Nadeln. Geruchlos und geschmacklos. Schmilzt bei 200°, beim Erkalten krystallisch erstarrend; destillirt bei stärkerer Hitze theilweise unverändert. Der Rest schwärzt sich.

			SCHWARZ.
16 C	96	71,64	71,44
N	14	10,45	10,53
8 H	8	5,97	6,09
2 O	16	11,94	11,94
$C^{16}NH^8O^2$	134	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Verbrennt mit leuchtender rufsender Flamme, wenig leicht verbrennliche Kohle lassend. — 2. Löst sich selbst in concentrirter Salpetersäure in der Kälte ohne Zersetzung, daraus durch Wasser unverändert fällbar; beim Erhitzen findet schwache Gasentwicklung statt und nach einiger Zeit wird durch Wasser kein Hiparaffin mehr gefällt. In kalter rother rauchender Salpetersäure löst das Hiparaffin sich, indem es ölartig schmilzt; wird aber, wenn nicht zum Kochen erhitzt wurde, durch Wasser unverändert wieder ausgeschieden. — 3. Durch Iodlösung, chlorsaures Kali und Salzsäure, wässrige Chromsäure wird das Hipparaffin nicht zersetzt. — 4. Es zersetzt sich

beim Schmelzen mit Aetzkali nur theilweise unter Entwicklung von Ammoniak; das unzersetzt gebliebene scheidet sich beim Uebergiefsen mit Wasser wieder aus. — 5. Beim Glühen mit Kalikalk entsteht Benzin und sämmtlicher Stickstoff entweicht als Ammoniak.

Das Hipparaffin löst sich wenig in heifsem, gar nicht in kaltem *Wasser*, indem es nicht davon benetzt wird; durch Zusatz von Schwefelsäure, Salzsäure, Ammoniak oder Kali wird die Löslichkeit nicht vermehrt. Es löst sich leicht in *Vitriolöl*, ohne sich zu färben, und wird durch Wasser daraus wieder ziemlich unverändert gefällt. Löst sich leicht in kochendem *Weingeist*, sehr leicht in *Aether*.

Benzoemylester.

$$C^{24}H^{16}O^4 = C^{10}H^{11}O,C^{14}H^5O^3.$$

Rieckher. *Jahrb. pr. Pharm.* 14, 15. — Ausz. *Ann. Pharm.* 64, 336; *N. J. Pharm.* 14, 300.

Man destillirt ein Gemisch von 1 Th. Fuselöl und 2 Th. Vitriolöl mit überschüssigem benzoesauren Alkali.

Schwach gelblich gefärbte, eigenthümlich, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedet zwischen 252 und 254°.

			Rieckher.
24 C	144	75,21	75,43
16 H	16	8,20	8,51
4 O	32	26,59	26,06
$C^{24}H^{16}O^4$	192	100,00	100,00

Wird durch weingeistiges Kali leicht zersetzt.

Benzon.

$$C^{26}H^{10}O^2 = C^{14}H^6O^2,C^{12}H^4.$$

Mitscherlich. *Pogg.* 29, 231.
Peligot. *Ann. Chim. Phys.* 56, 59. Auch *Ann. Pharm.* 12, 39; *Pogg.* 36, 69.
Liebig *Ann. Pharm.* 12, 50.
Chancel. *Compt. rend.* 28, 83; *Compt. Chim.* 1849, 87. — Ferner *Compt. Chim.* 1851, 85. Auch *J. pr. Chem.* 53, 252; Ausz. *Ann. Pharm.* 80, 285.

Carbobenzid, *Benzophänon*, *Oxide d'Essène.*

Bildung und Darstellung. 1. Man destillirt trocknen benzoesauren Kalk, mit $^1/_{10}$ Aetzkalk gemischt, aus einer eisernen Quecksilberflasche. Bei wiederholter Destillation des rothen Destillats geht zuerst viel Benzin über, indem der Siedpunct rasch steigt; von 315 und 325° destillirt fast reines Benzon, welches bald zur strohgelben Masse erstarrt und durch Krystallisiren aus Aetherweingeist rein erhalten wird. Man erhält $^1/_4$ des Kalksalzes an Benzon. Chancel. — 2. Man löst das rohe Destillat in Vitriolöl und setzt nach einigen Tagen so viel Wasser zu, dass die Flüssigkeit trübe wird; es bildet sich auf der Oberfläche eine sehr reichliche krystallische Schicht, welche abgehoben, mit Wasser gewaschen und aus Atherweingeist krystallisirt wird. Chancel. — 3. Starke Salpetersäure wirkt sehr heftig auf das rohe Destillat; wenn man die Einwirkung nicht zu weit getrieben hat, erhält man eine braune zähe, in Wasser unlösliche Masse, die sich in Weingeist und Aether leicht löst. Wird die Lösung in Aetherweingeist mit Hydrothionammoniak versetzt, so scheidet sich das Benzon in schönen gelben Krystallen aus. Chancel. — Peligot erhitzte krystallisirten benzoesauren Kalk auf ungefähr 300° und destillirte die übergegangene Flüssigkeit

mit Wasser, wobei viel Benzin überging. Der Rückstand, über freiem Feuer destillirt, lieferte zuerst Wasser und darauf ein bei 250° kochendes Oel, aus welchem sich bei — 20° Naphthalin (?) abschied; das von diesem decanthirte, auf Wasser schwimmende, bei 250° siedende, schwach brenzlich riechende Oel hielt 87,35 C und 5,65 H und wurde von PELIGOT Benzon genannt, ist aber nach CHANCEL ein Gemenge des wahren Benzon (CHANCEL's Benzophänon) mit Kohlenwasserstoffen, Bittermandelöl u. a.

Eigenschaften. Dicke durchsichtige blassgelbe rhombische Säulen von 99°, mit sechsflächiger Zuspitzung. Schmilzt bei 46° zu einem dicken Oel, das nur beim Schütteln erstarrt. Riecht angenehm schwach ätherisch, etwas an Benzoevinester erinnernd. Kocht bei 315°, und verdampft unzersetzt. CHANCEL.

			CHANCEL.
26 C	156	85,71	85,70
10 H	10	5,50	5,57
2 O	16	8,79	8,83
$C^{26}H^{10}O^2$	182	100,00	100,00

Ist das Keton der Benzenreihe. — Nach MITSCHERLICH mit Kohlenoxyd gepaartes Benzin: $C^{26}H^{10}O^2 = 2(C^{12}H^6,CO)$.

Zersetzungen. 1. Sein Dampf lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit heller Flamme.

2. Gibt beim Kochen mit rauchender Salpetersäure ein dickes, in Aether sehr leicht lösliches Oel, welches in der Kälte lange flüssig bleibt, sich aber aus der ätherischen Lösung fast sogleich als blassgelbliches Pulver abscheidet und *Binitrobenzon* ist *(Benzophénone binitré)* = $C^{26}X^2H^8O^2$.

		Binitrobenzon.	CHANCEL.
26 C	156	57,35	57,18
2 N	28	2,94	3,03
8 H	8	10,30	10,55
10 O	80	29,41	29,24
$C^{26}N^2H^8O^{10}$	272	100,00	100,00

Dieses gibt mit Hydrothionammoniak Flavin. CHANCEL.

3. Das Benzon mit *Kalikalk* bei ungefähr 260° gibt Benzoesäure und reines Benzin ohne Entwicklung von Wasserstoffgas. ($C^{26}H^{10}O^2$ + KO,HO = $C^{14}H^5O^3$,KO + $C^{12}H^6$.) CHANCEL.

Verbindungen. Es löst sich nicht in Wasser. Löst sich reichlich in *Vitriolöl* und in *Salpetersäure* und wird von Wasser aus der Lösung unzersetzt wieder ausgeschieden. Löst sich ziemlich leicht in Weingeist, sehr leicht in Aether.

Benzoesaure Carbolsäure.

$$C^{26}H^{10}O^4 = C^{12}H^5O,C^{14}H^5O^3.$$

ETTLING (1845). *Ann. Pharm.* 53, 87. — Ausz. *J. pr. Chem.* 36, 262. — *Phil. Mag. J.* 27, 3.
STENHOUSE. *Ann. Pharm.* 53, 91; 55, 10.
LAURENT u. GERHARDT. *Compt. Chim.* 1849, 429; *Ann. Pharm.* 75, 75.
GERHARDT. *Ann. Pharm.* 87, 161.
LIST u. LIMPRICHT. *Ann. Pharm.* 90, 190.

Benzoeoxyd, *Benzoyloxyd*, *Phänidin*, *Benzophänid*, *Benzoyl*, *benzoesaures Phenyloxyd.* — ETTLING und STENHOUSE hielten die bei der trocknen Destillation des benzoesauren Kupferoxyds gebildete Substanz für ein unter der Benzoesäure stehendes Oxyd, $C^{14}H^5O^2$; GERHARDT stellte sie aus wasser-

freier Benzoesalicylsäure dar und hielt sie für das Radical Benzoyl, $C^{14}H^5O^2$ (VI, 15); LIST u. LIMPRICHT zeigten, dass beide mit dem Benzophänid von LAURENT u. GERHARDT identisch sind.

Bildung. 1. Beim Erwärmen von Chlorbenzoyl mit Carbolsäure. 2. Bei der trocknen Destillation des benzoesauren Kupferoxyds. — 3. Beim Erhitzen von wasserfreier Benzoe-Salicylsäure.

Darstellung. 1. Man erwärmt Carbolsäure mit Chlorbenzoyl, indem man so lange neues Chlorbenzoyl zusetzt, als sich noch Salzsäure entwickelt, und löst die erkaltete krystallische Masse in Aetherweingeist; beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt die Verbindung in Nadeln. Zugleich scheidet sich etwas Benzoevinester aus, welcher durch Einwirkung des überschüssigen Chlorbenzoyls auf den Weingeist erzeugt ist. LAURENT u. GERHARDT. — 2. Man destillirt trocknes benzoesaures Kupferoxyd bei einer Temperatur, welche 220° nicht übersteigt, befreit das im Retortenhals sich bildende Sublimat durch verdünnte Kalilauge von eingemengter Benzoesäure und lässt den Rückstand wiederholt aus Weingeist krystallisiren. ETTLING. STENHOUSE behandelt die zwischen Papier ausgepresste krystallische Masse mit kohlensaurem Natron und lässt den ausgewaschenen Rückstand wiederholt aus Weingeist oder Aether krystallisiren. — Man destillirt trocknes benzoesaures Kupferoxyd über freiem Feuer, bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln, übergiefst das butterartige Destillat mit Wasser, übersättigt mit kohlensaurem Natron und destillirt, bis mit dem Wasserdampfe keine Oeltropfen von Benzin mehr übergehen. Der Rückstand wird von der benzoesaures Natron haltenden Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen und in heifsem Weingeist gelöst. Die beim Erkalten ausgeschiedenen braunen, durch einen öligen Körper verunreinigten Krystalle werden mit wenig Weingeist erhitzt, welcher vorzugsweise das Oel auflöst, und wiederholt aus heifsem Weingeist umkrystallisirt. LIST u. LIMPRICHT. — 3. Man erhitzt wasserfreie Benzoe-Salicylsäure und kocht das Product mit Kalilauge; das auf der Flüssigkeit schwimmende Oel erstarrt beim Erkalten krystallisch und gibt beim Krystallisiren aus Weingeist Nadeln. GERHARDT.

Eigenschaften. Farblose, durchsichtige, glänzende, harte, oft ½ Zoll lange rhombische Säulen. *Fig.* 81. u' : u = 100° 48' 24"; u : i = 81° 22' 19". Verhältniss der Axen = 1 : 1,2089 : 0,1962. DAUBER. Riecht besonders beim Erwärmen schwach angenehm nach Geranium und Citronen. Schmilzt bei 59° ETTLING, bei 70° STENHOUSE, bei 66° GERHARDT, LIST u. LIMPRICHT. Erstarrt bei 49° krystallisch strahlig. — Scheint bei höherer Temperatur (über 100° LIST u. LIMPRICHT) sich unzersetzt zu verflüchtigen.

			ETTLING.	WILL.	STENHOUSE.	LAURENT u. GERHARDT.	GERHARDT.	LIST u. LIMPRICHT.
26 C	156	78,78	78,65	78,76	79,81	78,4	79,53	78,21
10 H	10	5,09	5,05	5,06	5,11	5,0	5,05	5,04
4 O	32	16,23	16,30	16,18	15,08	16,6	15,42	16,75
$C^{26}H^{10}O^4$	198	100,00	100,00	100,00	100,00	100,0	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Verbrennt an der Luft mit rother stark rufsender Flamme. — 2. Wird bei tagelanger Einwirkung von *Chlorgas* in der Wärme zu einer gelben weichen Masse, welche aus einer flüssigen und einer festen Chlorverbindung besteht. STENHOUSE. — 3. Ent-

wickelt mit flüssigem *Brom* Hydrobromgas und wird zu benzoesaurer Bromcarbolsäure. LAURENT u. GERHARDT, LIST u. LIMPRICHT. — 4. Wird durch kochende *Salpetersäure* zu einer gelben geschmolzenen Masse unter Entwicklung braunrother Dämpfe, LAURENT u. GERHARDT; durch kalte *Salpeterschwefelsäure* zu nitrobenzoesaurer Binitrocarbolsäure, LIST u. LIMPRICHT. — Löst sich in Vitriolöl unter schwacher Wärmeentwicklung, aus der Lösung wird durch Wasser Benzoesäure gefällt und die Flüssigkeit hält Carbolschwefelsäure. LAURENT u. GERHARDT, LIST u. LIMPRICHT. — 6. Wird von Fünffach-Schwefelphosphor nicht verändert. LIST u. LIMPRICHT. — 7. Wird beim Kochen mit wässrigem Kali nicht zersetzt und bleibt unverändert, wenn es mit Kalilauge in eine Röhre eingeschlossen auf 120° erhitzt wird; bei anhaltendem Erhitzen auf 150° entsteht benzoesaures und carbolsaures Kali. LIST u. LIMPRICHT. Wird beim Kochen mit wässrigem Kali unter Sauerstoffaufnahme in Benzoesäure verwandelt. STENHOUSE. Gibt beim Schmelzen mit Aetzkali (unter Wasserstoffentwicklung, STENHOUSE [? L.]) carbolsaures und benzoesaures Kali. LAURENT u. GERHARDT, GERHARDT. Eben so beim Behandeln mit weingeistigem Kali, STENHOUSE, schon in der Kälte, LIST u. LIMPRICHT. — 8. Gibt beim Erhitzen in Ammoniakgas oder beim Kochen mit einer Lösung von Ammoniak in Weingeist Carbolsäure und Benzamid. LIST u. LIMPRICHT.

Löst sich nicht in Wasser, aber ziemlich leicht in kaltem, leicht in heifsem *Weingeist* und in *Aether*.

Benzoesaure Bromcarbolsäure.

$C^{26}H^9BrO^4 = C^{12}H^4BrO,C^{14}H^5O^3$ und $C^{26}H^8Br^2O^4 = C^{12}H^3Br^2O,C^{14}H^5O^3$.

LIST u. LIMPRICHT. *Ann. Pharm.* 90, 196.

Benzoesaures Bromphenyloxyd.

Bildung und Darstellung. Man übergiefst in einer Retorte trockne benzoesaure Carbolsäure mit Brom, bis, auch unter Anwendung von Wärme, keine Bromwasserstoffgas-Entwicklung mehr stattfindet; dann wird das überschüssige Brom abdestillirt, die nach dem Erkalten erstarrte Masse mit Wasser gewaschen und wiederholt aus heifsem Weingeist umkrystallisirt.

Eigenschaften. Lange farblose dendritisch vereinigte Nadeln, welche unter 100° schmelzen und unzersetzt zu sublimiren scheinen.

Berechnung nach der Zusammensetzung der Formeln:

26 C	156	56,31	26 C	156	43,82	26 C	156	35,86
9 H	9	3,25	8 H	8	2,25	7 H	7	1,61
1 Br	80	28,88	2 Br	160	44,94	3 Br	240	55,17
4 O	32	11,56	4 O	32	8,99	4 O	32	7,36
$C^{26}H^9BrO^4$	277	100,00	$C^{26}H^8Br^2O^4$	356	100,00	$C^{26}H^7Br^3O^4$	435	100,00

Analysen von LIST u. LIMPRICHT.

	a	b	c	d	e	f	g	h	i
C	55,59	54,79		50,11	46,55	43,15			42,74
H	3,88	3,19		2,93	2,46	2,59			2,04
Br			32,48	34,65			37,69	42,82	45,42
O				12,31					9,80
				100,00					100,00

Die Analysen zeigen, dass die Substanz ein Gemenge von 2, oder, wie l wahrscheinlich macht, von 3 Substitutionsproducten ist, welche sich durch Krystallisation nicht von einander trennen lassen. Unveränderte benzoesaure Carbolsäure kann nicht eingemengt sein, weil bei der Bereitung ein Ueberschuss von Brom angewendet wurde und die benzoesaure Carbolsäure in kaltem Weingeist ziemlich leicht löslich ist.

Beim ersten Umkrystallisiren bleibt in der Mutterlauge ein ölartiger Körper gelöst, welcher, wenn die Flüssigkeit sehr weit eingedampft ist, sich ausscheidet; seine Lösung in Aether gibt beim Verdunsten kleine farblose Krystalle, welche vielleicht die Verbindung $C^{26}H^{8}Br^{3}O^{4}$ sind.

Zersetzungen. 1. Wird durch kalte *Salpeterschwefelsäure* zu nitrobenzoesaurer Bromcarbolsäure. — 2. Löst sich in *Vitriolöl* mit grünlicher Farbe; aus der Lösung wird durch Wasser Benzoesäure gefällt, und die wässrige Lösung gibt, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, ein lösliches Barytsalz. — 3. Die benzoesaure Bromcarbolsäure löst sich leicht in kaltem weingeistigen Kali, die Lösung wird durch Wasser nicht getrübt, durch Schwefelsäure wird Benzoesäure und Bromcarbolsäure ausgeschieden.

Löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in kaltem, leicht in heifsem *Weingeist* und in *Aether*.

Benzoesaure Chlorcarbolsäure.

STENHOUSE. *Ann. Pharm.* 53, 95.
LIST u. LIMPRICHT. *Ann. Pharm.* 90, 199.

Man leitet über geschmolzene benzoesaure Carbolsäure mehrere Tage lang Chlorgas. Es entsteht ein dunkelgelbes Gemisch von einem ölförmigen und einem festen Körper, welches sehr unangenehm und stechend riecht und die Augen zu Thränen reizt. Dieses wird in gelinder Wärme zwischen Fliefspapier ausgepresst und der feste Rückstand wiederholt aus Aether umkrystallisirt. STENHOUSE.

Eigenschaften. Grofse platte Krystalle, welche bei 84° schmelzen und bei höherer Temperatur in 4seitigen Säulen sublimiren. Von schwachem, nicht unangenehmen, dem $C^{4}Cl^{6}$ ähnlichen Geruch. STENHOUSE.

			STENHOUSE.
26 C	156	67,10	65,97
9 H	9	3,87	3,99
Cl	35,4	13,77	16,21
4 O	32	15,26	13,83
$C^{26}H^{9}ClO^{4}$	232,4	100,00	100,00

Ist also benzoesaure Chlorcarbolsäure gemengt mit benzoesaurer Bi- oder Tri-Chlorcarbolsäure. LIST u. LIMPRICHT.

Gibt beim Erhitzen mit weingeistigem Kali Chlorkalium, benzoesaures Kali und etwas Benzoevinester, aus der alkalischen Flüssigkeit scheidet überschüssige Salzsäure Benzoesäure und einen dunkel gefärbten, nach Kreosot riechenden, harzähnlichen Körper ab. STENHOUSE.

Die beim Einwirken des Chlors auf benzoesaure Carbolsäure zugleich entstehende flüssige Chlorverbindung kann dem Fliefspapier (s. o.) durch Aether entzogen werden, ist aber schwer von der darin aufgelösten festen Verbindung zu trennen.

			STENHOUSE.
26 C	156	51,79	53,43
7 H	7	2,32	3,23
3 Cl	106,2	35,26	29,59
4 O	32	10,63	13,75
$C^{26}H^{7}Cl^{3}O^{4}$	301,2	100.00	100,00

[Ist also benzoesaure Tribromcarbolsäure gemengt mit benzoesaurer Brom- oder Bibromcarbolsäure. Letztere in reinem Zustande verlangt 58,43 Proc. C, 2,99 Proc. H, 26,52 Proc. Cl. L.]

Liefert beim Behandeln mit weingeistigem Kali Chlorkalium, benzoesaures Kali und eine gröfsere Menge der harzähnlichen Masse, als die feste Verbindung. STENHOUSE.

Benzoesaure Binitrocarbolsäure.

$$C^{26}N^2H^8O^{12} = C^{12}X^2H^3O,C^{14}H^5O^3.$$

LAURENT u. GERHARDT. *Compt. Chim.* 1849, 429. Ausz. *Ann. Pharm.* 75, 77.

Benzoesaures Binitrophänyloxyd, Binitrobenzophänid.

Man erhitzt mit Chlorbenzoyl benetzte Krystalle von Binitrocarbolsäure gelinde, so lange sich Salzsäure entwickelt (bei längerem Erhitzen wird das Product verändert), zieht die etwa unverändert gebliebene Binitrocarbolsäure mit verdünntem Ammoniak aus, wäscht mit kaltem Weingeist und lässt aus kochendem krystallisiren.

Gelbe rhombische Blättchen.

			LAURENT u. GERHARDT.
26 C	156	54,17	54,1
2 N	28	9,72	
8 H	8	2,78	2,7
12 O	96	33,33	
$C^{26}N^2H^8O^{12}$	288	100,00	

Löst sich in kochendem Kali theilweise mit gelber Farbe.

Löst sich nicht in Wasser, ist in kochendem *Weingeist* fast unlöslich. Ziemlich leicht löslich in warmem *Aether*.

Benzoesaure Trinitrocarbolsäure.

$$C^{26}N^3H^7O^{16} = C^{12}X^3H^2O,C^{14}H^5O^3.$$

LAURENT u. GERHARDT. *Compt. Chim.* 1849, 429. Ausz. *Ann. Pharm.* 75, 77.

Benzoesaures Trinitrophänyloxyd, Trinitrobenzophänid.

Man behandelt Pikrinsäure mit Chlorbenzoyl, wie bei der Darstellung der benzoesauern Binitrocarbolsäure, wäscht das Product mit kaltem Weingeist, bis dieser nicht mehr gefärbt wird und lässt aus heifsem Weingeist krystallisiren.

Goldgelbe, stark glänzende, rhombische Blätter. Schmilzt in der Wärme und erstarrt beim Erkalten krystallisch.

			LAURENT u. GERHARDT.
26 C	156	46,83	46,6
3 N	42	12,64	
7 H	7	2,10	2,1
16 O	128	38,43	
	333	100,00	

Färbt sich bei stärkerem Erhitzen dunkler und verpufft.

Löst sich in kochendem Kali mit tief gelbrother Farbe unter Abscheidung von Krystallflocken. — Bleibt beim Kochen mit Ammoniak gröfstentheils ungelöst.

In Wasser unlöslich. Löst sich in kaltem *Weingeist* noch weniger als die benzoesaure Binitrocarbolsäure. Löst sich schwer in kaltem, etwas mehr in warmem *Aether*.

Benzomilchsäure.

$$C^{40}H^{20}O^{16} = C^{12}H^{10}O^{10},2(C^{14}H^{5}O^{3}).$$

Socoloff u. Strecker. *Ann. Pharm.* 80, 42.

Man erhitzt Benzoesäure und Milchsäure so lange auf 180°, als sich noch Wasserdampf entwickelt, löst die harzartig erstarrte Masse in kalihaltigem Wasser, setzt zur warmen Lösung so lange verdünnte Schwefelsäure, als beim Erkalten noch Benzoesäure anschiefst und bis Krystalle von anderer Form erscheinen, filtrirt die ausgeschiedene Benzoesäure und setzt zum Filtrat Schwefelsäure. Es entsteht ein reichlicher Niederschlag, welcher beim Kochen mit Wasser erst schmilzt und sich in mehr Wasser löst; beim Erkalten scheiden sich theils Tropfen, theils Krystalle aus; durch Lösen in Aether erhält man die Säure krystallisirt. — Durch Neutralisiren der Säure mit Ammoniak und Fällen mit Silberlösung erhält man das Silbersalz. Socoloff u. Strecker fanden darin bei 100° 39,7 Proc. Silberoxyd, die Formel $C^{40}Ag^{2}H^{18}O^{16}$ verlangt 38,5 Proc., die Säure war also noch mit Benzoesäure vermischt.

Nebenkerne des Benzen.

Sauerstoffkern $C^{14}H^{5}O$.

Benzoesäure-Anhydrid.

$$C^{14}H^{5}O^{3} = C^{14}H^{5}O,O^{2}.$$

Gerhardt. *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 299; *Ann. Pharm.* 82, 127; 87, 163; *J. pr. Chem.* 61, 280.
Wunder. *J. pr. Chem.* 61, 498.

Wasserfreie Benzoesäure, benzoesaure Benzoesäure, Benzoate benzoique.

Bildung. 1. Beim Einwirken von Chlorbenzoyl auf oxalsaure (a.) oder auf benzoesaure Alkalien (b.), Gerhardt, und daher auch (c.) beim Einwirken von Fünffach-Chlorphosphor auf benzoesaure Alkalien, indem hierbei zuerst Chlorbenzoyl entsteht. Wunder. (a. $C^{4}K^{2}O^{8} + 2C^{14}H^{5}ClO^{2} = 2KCl + 2C^{14}H^{5}O^{3} + 2CO + 2CO^{2}$; b. $C^{14}NaH^{5}O^{4} + C^{14}H^{5}ClO^{2} = NaCl + 2C^{14}H^{5}O^{3}$; c. $6C^{14}NaH^{5}O^{4} + PCl^{5} = 3C^{14}NH^{5}O^{4} + 3C^{14}ClH^{5}O^{2} + NaOPO^{5} + 2NaCl$.) — 2. Bei der Destillation von Benzo-Essigsäure-Anhydrid und Benzoe-Cuminsäure-Anhydrid. Gerhardt.

Darstellung. 1. Man erwärmt völlig trocknes oxalsaures Kali mit dem gleichen Gewicht Chlorbenzoyl unter fortwährender drehender Bewegung des Gefäfses, bis der Geruch des Chlorbenzoyls verschwunden ist. Die erkaltete Masse wird in kaltem Wasser vertheilt, das entstandene Chlorkalium mit kaltem Wasser ausgewaschen, dem, um die im Chlorbenzoyl etwa enthalten gewesene Benzoesäure fort zu nehmen, etwas Ammoniak zugesetzt ist, und der Rückstand aus Weingeist umkrystallisirt. Gerhardt. — 2. Beim Erhitzen von gleichen Theilen trocknem benzoesauren Natron und Chlorbenzoyl im Sandbad auf 130° entsteht eine klare Flüssigkeit und etwas über 130° scheidet sich Chlornatrium aus; die erkaltete Masse mit kaltem Wasser und wäss-

rigem kohlensauren Natron gewaschen, lässt Benzoesäure-Anhydrid als weifse Masse. GERHARDT. — 3. Man setzt zu Chlorphosphorsäure *) allmälig überschüssiges, feingepulvertes, benzoesaures Natron (ungefähr die fünffache Gewichtsmenge), am besten in einem Kolben, welcher beständig umgeschwenkt wird, damit sich die plötzlich eintretende Reaction auf die ganze Masse vertheilt, erwärmt im Luft- oder Oelbad auf 150°, bis die Masse nicht mehr nach Chlorbenzoyl riecht, vertheilt die erkaltete Masse in kaltem Wasser, dem etwas kohlensaures Natron oder Ammoniak zugesetzt ist, um etwa entstandenes Chlorbenzoyl zu zersetzen, und wäscht mit Wasser. Hierbei wird zuerst Chlorbenzoyl erzeugt, welches dann auf das benzoesaure Natron wirkt. GERHARDT. — 4. Beim Vermischen von Fünffach-Chlorphosphor mit trocknem benzoesauren Natron findet starke Wärmeentwicklung statt und die Masse bildet eine syrupdicke Flüssigkeit. Diese wird einige Zeit auf 130° erhitzt, die beim Erkalten erstarrte Masse mit kaltem Wasser behandelt und der Rückstand aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. WUNDER. — Bei der Darstellung gröfserer Mengen von Benzoesäure-Anhydrid reinigt man es am besten durch Destillation. Ausgebildete Krystalle erhält man, indem man die geschmolzene Substanz langsam erkalten lässt und von dem erstarrten Theil das noch Flüssige abgiefst. GERHARDT.

Eigenschaften. Spitze Rhomben oder schiefe rhombische Säulen. Zuweilen etwas nach Bittermandelöl riechend. Schmilzt bei 42°; bleibt in Wasser geschmolzen lange flüssig, selbst beim Schütteln. Destillirt ohne Zersetzung bei etwa 310°. Die frische Lösung in Weingeist oder Aether reagirt nicht auf Lackmus. GERHARDT.

			GERHARDT.	WUNDER.
14 C	84	74,32	74,19	74,35
5 H	5	4,42	4,54	4,68
3 O	24	21,26	21,27	20,97
$C^{14}H^5O^3$	113	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Beim Kochen mit *Wasser* ertheilt es diesem saure Reaction, bei anhaltendem Kochen wird es zu Benzoesäure. — 2. Wird durch *Kalilauge* in Benzoesäure umgewandelt. Gibt beim Erwärmen mit wenig festem Aetzkali benzoesaures Kali und Benzoesäure. ($2C^{14}H^5O^3 + KO,HO = C^{14}KH^5O^4 + C^{14}H^6O^4$.) CHIOZZA. — 3. *Ammoniak* scheint in der Kälte nicht einzuwirken, beim Erhitzen löst sich das Anhydrid rasch auf und aus der cocentrirten Lösung scheidet sich Benzamid aus, doch bleibt auch viel benzoesaures Ammoniak gelöst. *Anilin* wirkt in der Kälte nicht auf das Anhydrid, bei schwachem Erwärmen wird es gelöst, es scheidet sich Wasser aus und beim Erkalten gesteht die Masse zu Nadeln von Benzanilid. GERHARDT.

Das Benzoesäure-Anhydrid löst sich nicht in kaltem Wasser, ziemlich leicht in *Weingeist* und in *Aether*. GERHARDT.

*) Die Chlorphosphorsäure (Phosphoroxychlorid) bereitet man nach GERHARDT am vortheilhaftesten durch Destillation von Fünffach-Chlorphosphor mit völlig getrockneter Oxalsäure, wobei die Chlorphosphorsäure das einzige flüssige Destillationsproduct ist. ($PCl^5 + C^4H^2O^8 = PO^2Cl^3 + 2HCl + CO + 2CO^2$.)

Benzoe-Essigsäure-Anhydrid.

$$C^{18}H^{8}O^{6} = C^{4}H^{3}O^{3} + C^{14}H^{5}O^{3}.$$

Gerhardt. *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 308; *Ann. Pharm.* 87, 81; *J. pr. Chem.* 61, 288.

Wasserfreie Benzoesäure-Essigsäure, essigsaure Benzoesäure oder benzoesaure Essigsäure, Benzoate acetique ou Acetate benzoique.

Bildung und Darstellung. Man bringt Chloracetyl mit trocknem benzoesauren Natron zusammen; die Einwirkung ist sehr lebhaft und geht, ohne dass Erwärmung von aufsen nöthig ist, zu Ende; das syrupartige Product wird mit Wasser und wässrigem kohlensauren Natron gewaschen, der Rückstand mit reinem Aether geschüttelt und die Lösung bei gelinder Wärme verdunsten gelassen.

Eigenschaften. Schweres Oel, nach spanischem Wein riechend. Reagirt nicht auf Lackmus.

			Gerhardt.
18 C	108	65,85	65,94
8 H	8	4,87	4,99
6 O	48	29,28	29,07
$C^{18}H^{8}O^{6}$	164	100,00	100,90

Zersetzungen. 1. Kommt bei 150° ins Sieden, dabei geht Essigsäure-Anhydrid über, während das Thermometer rasch steigt und der Rückstand sich schwach bräunt. Wird die Destillation bei 280° unterbrochen, so enthält der Rückstand reines Benzoesäure-Anhydrid. — 2. Wird beim Kochen mit Wasser langsam zu Essigsäure und Benzoesäure. — 3. Aetzende und kohlensaure Alkalien geben bald essigsaures und benzoesaures Salz.

Benzoe-Baldriansäure-Anhydrid.

$$C^{24}H^{14}O^{6} = C^{10}H^{9}O^{3} + C^{14}H^{5}O^{3}.$$

Chiozza. *Ann. Pharm.* 84, 106; *J. pr. Chem.* 61, 298.

Wasserfreie Baldriansäure-Benzoesäure, valeriansaure Benzoesaure, Valerate benzoique ou benzoate valerique.

Durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf trocknes baldriansaures Kali.

Schweres Oel; riecht fast wie Baldriansäure-Anhydrid. Reagirt nicht auf Lackmus. Gibt beifsende und zu Thränen reizende Dämpfe. Zerfällt beim Destilliren in Benzoesäure- und Baldriansäure-Anhydrid, doch nicht so leicht wie Benzoe-Essigsäure-Anhydrid. Gibt mit Alkalien benzoesaures und baldriansaures Alkali.

Es sei erlaubt, hier nachzutragen, was seit dem Schluss des fünften Bandes über die Anhydride der Essigsäure, Buttersäure, Angeliksäure und Baldriansäure und einige damit zusammenhängende Körper bekannt geworden ist.

Essigsäure-Anhydrid. $C^{4}H^{3}O^{3}$.

Gerhardt. *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 311; *Ann. Pharm.* 87, 149; *J. pr. Chem.* 61, 290.

Wasserfreie Essigsäure, essigsaure Essigsäure, Acetate acetique.

Bildung. 1. Beim Einwirken von Chloracetyl auf essigsaures Alkali, daher auch beim Einwirken von Fünffach-Chlorphosphor oder Chlorphosphorsäure auf überschüssiges essigsaures Alkali (vgl. VI, 76). 2. Beim Erhitzen der Verbindung von essigsaurem Kali mit Essigsäure-Anhydrid. 3. Beim Erhitzen von Benzoe-Essigsäure-Anhydrid, und daher auch beim Erhitzen von Chlorbenzoyl mit essigsaurem Alkali. (VI, 75).

Darstellung. Man setzt rohe oder reine Chlorphosphorsäure, wie sie bei der Darstellung von Chlorbenzoyl nach CAHOURS als Nebenproduct erhalten wird, tropfenweis zu geschmolzenem essigsauren Kali und destillirt das zuerst ohne äufsere Erwärmung Uebergehende 3- bis 4-mal mit geschmolzenem essigsauren Kali. Hierbei muss stark erhitzt werden, um die entstehende Verbindung von essigsaurem Kali mit Essigsäure-Anhydrid zu zersetzen. Zuletzt wird das Destillat für sich rectificirt, indem man das vor 137,5° Uebergehende beseitigt. 40 Th. essigsaures Kali und 15 Th. Chlorphosphorsäure liefern 10 Th. Essigsäure-Anhydrid. — 2. Bei tropfenweisem Zusatz von 1 Th. Fünffach-Chlorphosphor zu etwas mehr als $1^1/_2$ Th. geschmolzenem essigsauren Kali destillirt anfangs ohne äufsere Erwärmung, später beim Erhitzen etwa $^1/_3$ des Gewichts von Fünffach-Chlorphosphor an Essigsäure-Anhydrid über, welches durch Rectification über essigsaurem Kali von einer geringen Menge einer phosphorhaltigen Substanz befreit wird. — 3. Man erhitzt überschüssiges geschmolzenes essigsaures Kali mit tropfenweise zugefügtem Chlorbenzoyl und rectificirt das Destillat einmal über essigsaurem Kali.

Eigenschaften. Farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr starkem, an Essigsäure und Weifsdornblüthen erinnernden Geruch. Spec. Gew. = 1,073 bei 20,5°. Kocht bei 137,5° bei 0,75 M. Druck; der Dampf greift die Augen stark an. Dampfdichte = 3,47.

					Maafs.	Dichte.
4 C	24	47,06	46,88	C-Dampf	4	1,6640
3 H	3	5,88	5,91	H-Gas	3	0,2079
3 O	24	47,06	47,21	O-Gas	$1^1/_2$	1,6639
	51	100,00	100,00	Anhydrid-Dampf	1	3,5358

Zersetzungen. 1. Wird in *feuchter Luft* allmälig zu Essigsäure; sinkt in *Wasser* in ölartigen Tropfen zu Boden, die sich nach längerem Schütteln oder beim Erwärmen auflösen. — 2. Erhitzt sich mit *rauchender Schwefelsäure*, indem Kohlensäure entweicht und eine gepaarte Verbindung entsteht, deren Bleisalz gummiartig ist. — 3. *Kalium* wirkt sehr heftig ein, es entwickelt sich ein Gas, welches sich nicht von selbst entzündet, wenn man nur kleine Stücke Kalium zusetzt, und nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu Nadeln von Essigsäure-Anhydrid mit essigsaurem Kali. Zugleich entsteht ein angenehmer an Essigvinester erinnernder Geruch, welcher besonders deutlich ist, wenn man das überschüssige Anhydrid mit kohlensaurem Natron neutralisirt. — 4. Fein granulirtes *Zink* wirkt erst beim Erwärmen im Wasserbade auf das Essigsäure-Anhydrid, es entwickelt sich Wasserstoff und der Rückstand hält ein lösliches krystallisches

Zinksalz. Das Wasserstoffgas zeigt denselben Geruch, welcher bei der Einwirkung des Kaliums auftritt; es verbrennt mit bläulicher Flamme, und sein Verbrennungsproduct fällt Kalkwasser. Beim Streichen durch Kalilauge wird der beigemengte Körper zurückgehalten. Auf Anilin wirkt das Essigsäure-Anhydrid unter beträchtlicher Wärmeentwicklung; die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse von Acetanilid.

Verbindungen. Essigsäure-Anhydrid mit essigsaurem Kali. — $C^4H^3KO^4 + C^4H^3O^3$. — Wasserfreies essigsaures Kali. — Entsteht bei der Einwirkung von Kalium auf Benzoesäure-Anhydrid (VI, 76) und wird erhalten durch Auflösen von geschmolzenem essigsauren Kali in Benzoesäure-Anhydrid. Durch Auspressen von dem überschüssigen Anhydrid gereinigt, bildet es farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, welche, über Vitriolöl getrocknet, sich an der Luft einige Stunden unverändert halten und nur langsam feucht werden und zuletzt zerfliefsen. — Hält 26,10 Proc. Kalium (die Rechnung verliert 26,17 Proc.). Zerfällt beim Erhitzen in essigsaures Kali und Essigsäure-Anhydrid.

Schwefelaldehyd. $C^4H^3SO^2$.

GERHARDT. *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 297; *Ann. Pharm.* 87, 71; *J. pr. Chem.* 61, 279.

Schwefelacetyl, Essigsäuresulfür, Sulfure d'acetyle.

Chloraldehyd wirkt heftig auf Schwefelblei; dabei destillirt eine unangenehm nach Katzenharn riechende Flüssigkeit, deren Lösung in Wasser von Sublimatlösung zuerst weifs, dann gelb gefällt wird. Die vom Niederschlag gelb gefällte Flüssigkeit gibt beim Kochen Essigsäure; der Niederschlag wird mit Kali schwarz, im Wasser getrocknet, gibt er beim Erhitzen ein Sublimat von Einfach-Chlorquecksilber, viel Essigsäure, eine gelbe Substanz und Schwefelquecksilber.

Chloracetyl. $C^4ClH^3O^2 = C^4ClH^3,O^2$.

GERHARDT. *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 294; *Ann. Pharm.* 87, 68; *J. pr. Chem.* 61, 276.

*Chloraldehyd *), Essigsäurechlorin, Chlorure acetique.*

Bildung und Darstellung. Wird Chlorphosphorsäure tropfenweis zu geschmolzenem essigsauren Kali gesetzt, so tritt eine beträchtliche Wärmeentwicklung ein, die hinreicht, um das entstandene Chloracetyl abdestilliren zu lassen. Man lässt am besten die Chlorphosphorsäure mittelst einer fein ausgezogenen Röhre, welche durch den Kork des Tubulus der Retorte geführt wird, tropfenweis zutreten. Das Destillat wird über geschmolzenem essigsauren Kali rectificirt, um etwa überschüssige Chlorphosphorsäure zu entfernen, mehrmals für sich destillirt und nur das bei 55° Uebergehende aufgefangen. Die Rectification über essigsaurem Kali darf nicht unnöthig wiederholt werden, weil dabei Essigsäure-Anhydrid entsteht. — Auch beim Einwirken von Fünffach-Chlorphosphor auf essigsaures Kali entsteht Chloracetyl; aus dem Destillat scheidet sich nach einiger Zeit eine gelbliche Masse ab, welche an der Luft zerfliefst und sich in Wasser mit Geräusch löst, nicht ohne Zersetzung flüchtig ist und eine Verbindung von Chloracetyl mit Fünffach-Chlorphosphor zu sein scheint.

*) Das *Aldehyde perchloré* von MALAGUTI ist Bd. IV, 909 mit Unrecht Chloraldehyd genannt; es verhält sich zur Trichloressigsäure wie das Chloracetyl GERHARDTS zur Essigsäure und ist daher $C^4Cl^3ClO^2$. Vergl. GERHARDT (*Ann. Pharm.* 87, 70).

Eigenschaften. Farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,125 spec. Gew. bei 11°. Siedet bei 55°. Raucht schwach an feuchter Luft und riecht erstickend, an Salzsäure und Essigsäure erinnernd. Der Dampf greift die Augen und Lungen stark an. Dampfdichte = 2,87.

			GERHARDT.		Maafs.	Dichte.
4 C	24	30,57	30,59	C-Dampf	4	1,6640
3 H	18	3,85	3,95	H-Gas	3	0,2070
Cl	35,4	45,22	45,23	Chlor-Gas	1	2,4543
2 O	16	20,36	20,23	O-Gas	1	1,1093
$C^4H^3ClO^2$	93,4	100,00	100,00	Chloracetyldampf	2	5,4346
					1	2,7173

Zersetzungen. 1. Einige Tropfen Chloracetyl in Wasser gegossen, sinken darin unter und lösen sich dann auf, in der Flüssigkeit auf und nieder sinkend, indem Essigsäure und Salzsäure entsteht. Werden einige Tropfen Wasser in Chloracetyl gegossen, so entsteht mit Explosion Salzsäure und Essigsäure. ($C^4H^3ClO^2 + 2HO = C^4H^4O^4 + HCl$.) — 2. Chloracetyl wirkt auf Ammoniak lebhaft ein, Acetamid und Salmiak erzeugend. ($C^4H^3ClO^2 + 2NH^3 = C^4NH^5O^2 + NH^4Cl$). — 3. Beim schwachen Erwärmen mit Zink in einer verschlossenen Röhre wird das Metall stark angegriffen und es bildet sich eine braune theerartige Masse, aus welcher Wasser harzähnliche Flocken abscheidet, indem sich ein eigenthümlicher ätherartiger Geruch entwickelt; die wässrige Flüssigkeit hält Chlorzink. — 4. Beim Einwirken von Chloracetyl auf Schwefelblei geht eine farblose, unangenehm nach Katzenharn riechende Flüssigkeit über, welche vielleicht Schwefelaldehyd ist. ($C^4H^3ClO^2 + PbS = C^4H^3SO^2 + PbCl$.) — 5. Gibt mit Anilin unter heftiger Einwirkung Acetanilid und salzsaures Anilin. ($C^4H^3ClO^2 + 2C^{12}NH^7 = C^{16}NH^9O^2 + C^{12}NH^7,HCl$.)

Acetanilid. $C^{16}NH^9O^2 = C^4(C^{12}NH^6)H^3,O^2$.

GERHARDT. *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 328; *Ann. Pharm.* 87, 164; *J. pr. Chem.* 61, 304.

Bildung. Bei der Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid oder Chloracetyl auf Anilin.

Darstellung. Wird Chloracetyl zu Anilin gesetzt, so erzeugt jeder Tropfen ein Geräusch wie glühendes Metall in Wasser; nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse. Diese wird mit kaltem Wasser gewaschen, um das entstandene salzsaure Anilin auszuziehen und der Rückstand aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Bei Anwendung von rohem Anilin sind die Krystalle anfangs roth gefärbt, werden aber beim Umkrystallisiren farblos.

Eigenschaften. Farblose glänzende Blätter. Schmilzt bei 112°, krystallisch erstarrend. Lässt sich unzersetzt destilliren.

			GERHARDT.
16 C	96	71,11	17,22
N	14	10,37	10,84
9 H	9	6,66	6,78
2 O	16	11,86	11,16
$C^{16}NH^9O^2$	135	100,00	100,00

Wird von kochender Kalilauge kaum angegriffen. Gibt beim Schmelzen mit Aetzkali sogleich Anilin.

Wenig löslich in kaltem *Wasser*, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, *Weingeist* und *Aether*.

Nachtrag zu Chlorbutyral (V, 281).

GERHARDT. *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 298; *Ann. Pharm.* 87, 71; *J. pr. Chem.* 61, 279.

Chlorbutyryl, *Buttersäurechlorür*, *Chlorure de butyryle.*

Darstellung. Man setzt allmälig 2 Th. trocknes feingepulvertes buttersaures Natron zu 1 Th. Chlorphosphorsäure, wobei schon in der Kälte lebhafte Einwirkung stattfindet, und destillirt. Das Destillat wird über einer kleinen Menge buttersaurem Natron bei möglichst niedriger Temperatur rectificirt.

Eigenschaften. Farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, an der Luft schwach rauchend, von stechendem, zugleich an Buttersäure und Salzsäure erinnernden Geruch. Kocht ohne Zersetzung etwa bei 95°.

			GERHARDT.
8 C	48	45,07	44,96
7 H	7	6,57	6,70
Cl	35,4	33,33	33,07
2 O	16	15,03	15,27
$C^8H^7ClO^2$	106,4	100,00	100,00

Zersetzt sich mit Wasser augenblicklich in Buttersäure und Salzsäure.

Gibt mit Anilin unter heftiger Einwirkung Butyranilid und salzsaures Anilin.

Buttersäure-Anhydrid. $C^8H^7O^3$.

GERHARDT. *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 318; *Ann. Pharm.* 87, 155; *J. pr. Chem.* 61, 296.

Wasserfreie Buttersäure, *buttersaure Buttersäure*, *Butyrate butyrique.*

Bildung. 1. Beim Einwirken von Chlorbutyral auf buttersaure Alkalien, und daher beim Behandeln von überschüssigem buttersauren Alkali mit Chlorphosphorsäure. — 2. Beim Erhitzen von Chlorbenzoyl mit buttersaurem Alkali, indem das hierbei entstandene Benzoe-Buttersäure-Anhydrid wieder zerlegt wird.

Darstellung. 1. Man setzt 2 Th. Chlorphosphorsäure tropfenweis zu 4 Th. getrocknetem buttersauern Natron und destillirt nach beendigter Einwirkung. Das Destillat wird zuerst, um mitübergegangenes Chlorbutyral zu entfernen, über buttersaurem Natron und darauf für sich rectificirt, indem nur das bei 190° Uebergehende aufgefangen wird.

Eigenschaften. Farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, stark, aber weniger unangenehm als Buttersäure riechend, an Buttervinester erinnernd. Spec. Gew. = 0,978 bei 12,5°. Kocht ungefähr bei 190°. Dampfdichte = 5,38.

			Gerhardt.		Maafs.	Dichte.
8 C	48	60,76	60,67	C-Dampf	8	3,3280
7 H	7	8,86	8,87	H-Gas	7	0,4851
3 O	24	30,38	30,46	O-Gas	$1\frac{1}{2}$	1,6639
$C^8H^7O^3$	79	100,00	100,00	Anhydrid-Dampf	1	5,4770

Wird in feuchter Luft allmälig zu Buttersäure. Verbindet sich nicht sogleich mit Wasser, sondern bildet auf der Oberfläche eine ölartige Schicht. — Bildet mit Ammoniak Butyramid und mit Anilin unter Erhitzung Butyranilid.

Butyranilid.

$$C^{20}NH^{13}O^2 = C^8(C^{12}NH^6)H^7O^2.$$

Gerhardt. *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 329; *Ann. Pharm.* 87, 166; *J. pr. Chem.* 61, 306.

Buttersäure-Anhydrid oder Chlorbutyral wirken unter Wärmeentwicklung auf Anilin; wird die nach dem Erkalten erstarrte Masse mit verdünnter Salzsäure übergossen, um überschüssiges Anilin zu entfernen, so scheidet sich gewöhnlich ein gefärbtes Oel ab, welches oft 2 bis 3 Tage flüssig bleibt, aber bei heftigem Schütteln fest wird. Aus der Lösung in kochendem schwachen Weingeist krystallisirt es in schönen perlglänzenden Blättern, die bei 90° schmelzen und unzersetzt destilliren.

			Gerhardt.
20 C	120	73,62	73,56
N	14	8,58	8,80
13 H	13	7,96	8,06
2 O	16	9,84	9,58
$C^{20}OH^{13}O^3$	163	100,00	100,00

Wird von kochender Kalilauge kaum angegriffen; gibt beim Schmelzen mit Aetzkali Anilin.

Angeliksäure-Anhydrid. $C^{18}H^7O^3$.

Chiozza. *Compt. rend.* 36, 630; *Ann. Pharm.* 86, 259.

Wasserfreie Angeliksäure, angeliksaure Angeliksäure, Angelate angelique.

Durch Behandeln von angeliksaurem Kali mit Chlorphosphorsäure. Farbloses Oel. Im Geruch ganz verschieden von der Angeliksäure. — Wird beim Destilliren etwas sauer. Wird in Berührung mit Wasser langsam, schneller mit Alkalien zu Angeliksäure. Gibt beim Erwärmen mit wenig festem Aetzkali angeliksaures Kali und Angeliksäure.

Baldriansäure-Anhydrid. $C^{10}H^9O^3$.

Chiozza. *Comt. rend.* 35, 568; 36, 630; *Ann. Pharm.* 84, 106; *J. pr. Chem.* 58, 23.

Wasserfreie Baldriansäure, valeriansaure Valeriansäure, Valérianate valérianique.

Beim Zusammenbringen von 1 Th. (1 At.) Chlorphosphorsäure mit $5\frac{1}{2}$ Th. (6 At.) durch Erhitzen bis zum Schmelzen getrocknetem baldriansauren Kali findet eine sehr heftige Einwirkung statt, indem eine mit einem dicken Oel getränkte Salzmasse entsteht. Dieses wird mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali und darauf mit

Aether behandelt, die ätherische Lösung im Wasserbade verdampft und der Rückstand durch Chlorcalcium getrocknet.

Farbloses, ziemlich bewegliches Oel, leichter als Wasser, von schwachem, nicht unangenehmen Geruch. Der Dampf greift die Augen an und reizt zum Husten. Siedet ohne Zersetzung ungefähr bei 215°.

Wird durch kochendes Wasser langsam, rascher durch Alkalien zu Baldriansäure. Beim Erwärmen mit wenig festem Aetzkali entsteht baldriansaures Kali und Baldriansäure. — Gibt mit Anilin Valeranilid.

Valeranilid.

$$C^{22}NH^{15}O^2 = C^{10}(C^{12}NH^6)H^9O^2.$$

CHIOZZA. *Compt. rend.* 35, 568; *Ann. Pharm.* 84, 109; *J. pr. Chem.* 61, 307.

Beim Einwirken von Baldrian-Anhydrid auf Anilin. — Lange, sehr glänzende rectanguläre Blätter, welche bei 115° schmelzen und über 220° gröfstentheils unzersetzt destilliren. — Leicht löslich in Weingeist und Aether. Bildet beim Ausscheiden aus einer Lösung in kochendem verdünnten Weingeist ölartige Tropfen, die beim Erkalten flüssig bleiben, aber beim Schütteln krystallisch erstarren.

Wird beim Kochen mit Kalilauge nur wenig angegriffen. Gibt beim Schmelzen mit Aetzkali Anilin.

Capronsäure-Anhydrid. $C^{12}H^{11}O^3$.

CHIOZZA. *Compt. rend.* 36, 630; *Ann. Pharm.* 86, 259.

Wasserfreie Capronsäure, *capronsaure Capronsäure.*

Farblose, leicht bewegliche, ölige Flüssigkeit. Leichter als Wasser, von angenehmem, beim Erhitzen aromatischen Geruch. Nimmt in feuchter Luft den Geruch der Capronsäure an.

Anhang zu Benzoesäure-Anhydrid.

Oreoselon. $C^{14}H^5O^3$.

SCHNEDERMANN u. WINCKLER. *Ann. Pharm.* 51, 320.

Darstellung. Man leitet einen raschen Strom von trocknem Salzsäuregas über fein gepulvertes Athamantin, indem man das Pulver fortwährend umschüttelt, damit kein Theil desselben der Einwirkung der Salzsäure entgeht. (Vergl. VI, 86.) Wenn Alles flüssig geworden ist und wieder zu erstarren anfängt, erhitzt man auf 100°, wobei Salzsäure und Baldriansäure fortgeht und Oreoselon (mit unverändertem Athamantin gemengt) als amorphe poröse Masse zurückbleibt. Diese wird aus kochendem Weingeist umkrystallisirt; beim Erkalten oder Verdunsten der Lösung scheidet sich Oreoselon in gelblichen Warzen aus, welche beim Waschen mit kaltem Weingeist weifser und von anhängendem Athamantin befreit werden. — Man kann statt der Salzsäure auch schweflige Säure zur Darstellung anwenden.

Eigenschaften. Lockere blumenkohlartige Masse, welche unter der Lupe als kuglig gruppirte feine biegsame Nadeln erscheint. Von schwach gelblicher Farbe (die wohl nur von Unreinheit bedingt ist, da das Oreoselon sich in der Lösung beim Verdunsten verändert). Geschmacklos und geruchlos. Schmilzt bei ungefähr 190° zur klaren gelben Flüssigkeit.

			Schnedermann u. Winckler.
14 C	84	74,32	74,79
5 H	5	4,42	4,59
3 O	24	21,26	20,62
$C^{14}H^5O^3$	114	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Das geschmolzene Oreoselon erstarrt beim Erkalten zur bernsteingelben amorphen Masse, die sich aus ihren Lösungen wieder amorph abscheidet; beim Schmelzen entsteht ein schwacher brenzlicher Geruch, ohne dass eine Gewichtsabnahme stattfindet. Beim Erhitzen über den Schmelzpunct wird es verkohlt. — 2. Das Oreoselon löst sich leicht in *Vitriolöl;* aus der Lösung wird durch Wasser ein starker gelbweifser Niederschlag gefällt, der nach dem Waschen und Trocknen ein grauweifses oder gelbliches Pulver bildet, welches sich in Kali und Weingeist mit gelber Farbe löst, aber aus der weingeistigen Lösung nicht krystallisirt und weniger Kohlenstoff und mehr Wasserstoff hält als das Oreoselon. — 3. Das Oreoselon färbt sich mit verdünntem Kali oder Ammoniak gelb und löst sich in geringer Menge mit lebhaft gelber Farbe. Von *concentrirter Kalilauge* wird es in der Wärme reichlich gelöst. Die rothbraune Lösung gibt mit Säuren einen gelbweifsen Niederschlag, welcher nach dem Waschen und Trocknen eine gelbliche erdige Masse bildet, die oft beim Trocknen bräunlich und klebrig wird (besonders wenn sie aus nicht ganz reinem Athamantin dargestellt war), in möglichst reinem Zustande in Wasser unlöslich, ziemlich schwerlöslich in Weingeist ist, und (aus Oreoselon dargestellt) beim Verdunsten der weingeistigen Lösung krystallisch zurückbleibt. Bei wiederholtem Auflösen und Abdampfen der Lösung wird sie immer dunkler und leichter löslich in Weingeist. Hält 72,21 Proc. Kohlenstoff und 4,72 Wasserstoff; ist also eine Verbindung des Oreoselons mit Wasser, welches indess weniger als 1 At beträgt. [Der Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff ist aber darin im Vergleich mit dem Oreoselon nicht im Verhältniss von 1 : 8 vermehrt, sondern gegen die berechnete Zusammensetzung des Oreoselons im Verhältniss von 1 : 11; die Substanz ist also nur ein durch Kali etwas zersetztes Oreoselon. L.]

Verbindungen. Der aus der Lösung des Oreoselons in Kali durch Säuren ausgeschiedene Niederschlag löst sich in frischem Zustande leicht in Ammoniak zur gelben trüben, alkalisch reagirenden Flüssigkeit, in welcher durch Bleizucker schöne gelbe Flocken gefällt werden. Diese haben, wenn auch alle Vorsicht angewendet wird, um eine Beimengung von kohlensaurem oder basisch essigsaurem Bleioxyd zu vermeiden, bei verschiedenen Bereitungen nicht übereinstimmende Zusammensetzung, die sich jedoch der Formel $C^{14}H^5O^3,2PbO$ nähert.

			Schnedermann	u.	Winckler.	
2 PbO	223,6	66,36	66,54	65,80	64,44	61,27
14 C	84	25,02	24,59	25,13	26,12	28,24
5 H	5	1,48	1,71	1,62	1,79	2,08
3 O	24	7,14	7,16	7,45	7,65	8,41
$C^{14}H^5O^3,2PbO$	337,6	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Das Oreoselon löst sich selbst in warmem *Weingeist* nur wenig mit gelber Farbe und ungefähr ebenso in *Aether.*

Körper, aus dem salzsauren Athamantin erhalten. $C^{14}H^6O^4$.

Die krystallisirte Verbindung von Athamantin mit Salzsäure schmilzt beim Kochen mit Wasser zu öligen Tropfen, die sich bei längerem Kochen auflösen. Beim Erkalten scheiden sich feine Nadeln aus, welche getrocknet eine blendend weifse seidenglänzende Masse bilden, die sich in kaltem Wasser wenig, ziemlich leicht in kochendem Wasser und leicht in Weingeist oder Aether löst und sich beim Verdunsten aus der weingeistigen Lösung in kleinen schuppigen Krystallen, aus der ätherischen Lösung in feinen Nadeln ausscheidet. Derselbe Körper entsteht auch beim Auskochen der rohen, mit Salzsäure behandelten Athamantinmasse, zuweilen scheidet sich hierbei aber nur Oreoselon aus und wenige amorphe Flocken, welche beim Destilliren der Flüssigkeit mit übergehen. Löst sich in Ammoniak und leichter in verdünnter Kalilauge mit gelber

Farbe und wird aus der verdünnten Lösung durch Säuren in feinen farblosen Krystallen gefällt. Die Lösung in Ammoniak gibt mit essigsaurem Blei einen schönen gelben Niederschlag.

			SCHNEDERMANN u. WINCKLER.
14 C	84	68,85	69,05
6 H	6	4,91	5,02
4 O	32	26,23	26,91
$C^{14}H^6O^4$	122	100,00	100,00

Schmilzt beim Erhitzen im Glasrohr; in stärkerer Hitze zieht sich die Flüssigkeit an den Wänden hinauf und bildet ein bräunliches, erst nach einigen Tagen erstarrendes Oel. Dabei tritt ein schwacher brenzlicher Geruch auf und scheidet sich etwas Kohle aus.

Peucedanin.

$$C^{24}H^{12}O^6 = C^{14}H^5O^3,C^{10}H^7O^3.$$

WACKENRODER. *Br. Arch.* 37, 341.
SCHLATTER. *Ann. Pharm.* 5, 201.
ERDMANN. *J. pr. Chem.* 16, 42.
BOTHE. *J. pr. Chem.* 46, 371; 50, 381.
R. WAGNER. *J. pr. Chem.* 61, 503.

Angeliksaures Oreoselon, *Imperatorin.*

Vorkommen. In der Wurzel von *Peucedanum officinale* und *Imperatoria ostrutium* (Meisterwurzel). R. WAGNER wies die Identität von WACKENRODERS Imperatorin mit dem von SCHLATTER entdeckten Peucedanin nach.

Darstellung. 1. Die Wurzel von *Peucedanum officinale* wird mit Weingeist von 80 Proc. durch Digestion erschöpft; nach dem Abdestilliren des Weingeistes scheiden sich im fettigen Rückstand Krystalle von Peucedanin aus, welche mit kaltem Weingeist gewaschen und aus heifsem Weingeist umkrystallisirt werden. SCHLATTER. HERBERGER und ERDMANN lassen aus Aether umkrystallisiren, BOTHE lässt die zerkleinerte Wurzel einige Stunden mit Weingeist in Berührung und erhitzt hierauf zum Sieden; die filtrirte Flüssigkeit liefert beim geringen Verdunsten Krystalle von Peucedanin, die durch sehr verdünnten kalten Weingeist von einem braunen Harz befreit werden. Die aus späteren Auszügen erhaltenen Krystallisationen halten viel mehr Harz als die ersten; aus den letzten Harzmengen gewinnt man das Peucedanin, wenn man die heifse weingeistige Lösung so lange mit Wasser verdünnt, bis die eintretende Trübung bleibend zu werden anfängt; die nach langem Stehen ausgeschiedenen Krystalle werden aus kaltem Aether umkrystallisirt. BOTHE.

2. Gröblich zerstofsene *Meisterwurzel* wird mit 2 bis 3 Th. Aether in der Realschen Presse ausgezogen und von der Flüssigkeit $^4/_5$ abdestillirt; aus dem Rückstand scheiden sich an der Luft Krystalle aus, welche von einem grünlichen Oele abgesondert und aus Aether umkrystallisirt werden. Diese werden, um das anhängende Oel vollständig zu entfernen, mit kaltem Weingeist von 80 Proc. gewaschen und aus heifsem umkrystallisirt oder gelinde geschmolzen und umkrystallisirt, oder einige Stunden mit kaltem verdünnten Kali in Berührung gelassen, mit Wasser, dann mit kaltem Weingeist gewaschen und aus heifsem umkrystallisirt. OSANN, WACKENRODER.

Eigenschaften. Farblose glänzende rhombische Säulen, ohne Geruch und Geschmack, SCHLATTER, BOTHE, von ungefähr 60 und 120°; dicke schiefe rhombische Säulen mit schief auf die gröfsern Seitenkanten aufgesetzten Endflächen, WACKENRODER; die weingeistige Lösung schmeckt brennend aromatisch und anhaltend kratzend. Schmilzt bei 60° SCHLATTER, 75° BOTHE, WACKENRODER, und erstarrt bei ruhigem Stehen erst nach längerer Zeit krystallisch-strahlig.

			ERDMANN.	BOTHE.
24 C	144	70,58	69,69	70,53
12 H	12	5,88	5,88	6,02
6 O	48	23,54	24,43	23,45
$C^{24}H^{12}N^6$	204	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunct ranzig-aromatisch riechende, im Schlunde kratzende Dämpfe, die sich zu einer grünen schmierigen Masse verdichten, welche beim Erkalten erstarrt. Verbrennt mit heller rufsender Flamme, leichte, schwer verbrennliche Kohle lassend. — 2. Löst sich beim Erwärmen mit Salpetersäure von 1,21 spec. Gew. auf 60° langsam, aber vollständig zur gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer blättrig krystallischen Masse von *Nitropeucedanin* erstarrt, welches durch Umkrystallisiren aus Weingeist leicht rein erhalten wird und farblose biegsame Krystallblättchen bildet, die in Wasser fast unlöslich, in Weingeist und Aether ziemlich leicht löslich sind, beim Erhitzen über 100° unter Zersetzung schmelzen und mit leuchtender Flamme unter Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe verbrennen. BOTHE.

		Nitropeucedanin.	BOTHE.
24 C	144	60,01	59,47
N	14	5,83	5,25
10 H	10	4,16	4,11
9 O	72	30,00	31,17
$C^{24}NH^{10}O^{9}$	360	100,00	100,00

In Ammoniakgas oder durch Erwärmen mit Ammoniak und Weingeist wird das Nitropeucedanin in *Nitropeucedaninamid* verwandelt, welches sich in kochendem Weingeist leicht löst und beim Erkalten in fast diamantglänzenden rhombischen Säulen krystallisirt. BOTHE.

		Nitropeucedaninamid.	BOTHE.
24 C	144	58,06	58,00
2 N	28	11,29	11,92
12 H	12	4,83	4,63
8 O	64	28,42	25,45
$C^{24}N^{2}H^{2}O^{8}$	248	100,00	100,00

Das Nitropeucedaninamid entwickelt beim Kochen mit Kali allmälig Ammoniak; beim Erwärmen mit verdünnter Säure entsteht Nitropeucedanin und das Ammoniaksalz der angewendeten Säure.

In Wasser ist es fast unlöslich, leicht löslich in Weingeist und Aether. Wird eine weingeistige Lösung mit Wasser vermischt, so bewirkt das sich ausscheidende Nitropeucedaninamid einen ausgezeichneten Dichroismus, indem die Flüssigkeit bei durchfallendem Licht gelb, bei auffallendem selbst bei starker Verdünnung schön lasurblau erscheint. BOTHE.

Beim Kochen von Peucedanin mit starker Salpetersäure entwickelt sich salpetrige Säure und es entsteht eine gelbe Lösung, welche durch Wasser nicht gefällt wird. SCHLATTER, WACKENRODER.

3. Peucedanin gibt mit *Iod* eine dunkle dickflüssige Masse. SCHLATTER, WACKENRODER. — 4. Löst sich in *Vitriolöl*, durch Wasser unverändert fällbar; wird auch durch rauchende Schwefelsäure wenig verändert. WACKENRODER. Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure sind ohne Wirkung. SCHLATTER. — 5. Wird durch weingeistiges Kali in Angeliksäure und Oreoselon zerlegt. R. WAGNER.

Das Peucedanin löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in kaltem, leicht in heifsem *Weingeist*, in *Aether*, in *flüchtigen* und *fetten Oelen.*

Beim Auflösen von Peucedanin in kaltem Aether bleibt *Oxypeucedanin* als körniger Rückstand, welcher durch wiederholtes Umkrystallisiren und Behandeln mit Aether vom anhängenden Peucedanin befreit werden kann. Schmilzt bei 140°. ERDMANN, BOTHE.

		Oxypeucedanin.	BOTHE.
24 C	144	68,25	67,80
11 H	11	5,21	5,27
7 O	56	26,54	26,93
$C^{14}H^{11}O^{7}$	331	100,00	100,00

Athamantin. $C^{24}H^{15}O^7 = C^{14}H^5O^3,C^{10}H^{10}O^4$ oder $C^{14}H^6O^4,C^{10}H^9O^3$?

WINCKLER. *Repert.* 77, 169.
SCHNEDERMANN u. WINCKLER. *Ann. Pharm.* 51, 315; *J. pr. Chem.* 33, 39.

Darstellung. Getrocknete und fein zerstofsene Wurzeln und reife Samen von *Athamanta oreoselinum* werden mit der dreifachen Menge Weingeist von 80 Proc. bei 50—60° ausgezogen, die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit der achtfachen Menge Aether behandelt, die ätherische Lösung mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und freiwillig verdunsten gelassen; es bleibt ein dickliches blassgelbliches Oel, welches allmälig krystallisch körnig wird. Diese Masse wird in der vierfachen Menge Weingeist von 80 Proc. gelöst, und in die Lösung die 60fache Menge Wasser in einem feinen Strahle eingegossen, die Mischung gut durchgeschüttelt und an einen kühlen Ort gestellt; aus der milchigen Flüssigkeit scheidet sich nach einigen Tagen oder Wochen ein krystallischer käsiger Niederschlag aus; Zusatz von etwas Essigsäure oder schwefelsaurem Natron befördert dessen Ausscheidung, erschwert aber die spätere Reinigung. Der Niederschlag wird in der Wärme in so viel Weingeist von 60—65° gelöst, dass die Flüssigkeit nach dem Erkalten noch fast ganz klar bleibt, warm filtrirt und an einen kalten Ort gestellt, wo sich das Athamantin in langen Nadeln ausscheidet, die gewöhnlich mit ölartigen Tropfen von unreinem Athamantin untermischt sind. Aus einer in der Wärme gesättigten Lösung scheidet sich das Athamantin beim Erkalten als braunes Oel aus. Die von den Oeltropfen möglichst vollständig befreite Krystallmasse wird zwischen Fliefspapier ausgepresst und aus Weingeist so oft umkrystallisirt, bis die Krystalle vollkommen weifs und nicht mehr mit Oeltropfen vermischt sind.

Die auf diese Weise erhaltene sehr lockere, blendend weifse, atlasglänzende, aus verwebten haarfeinen biegsamen Krystallen bestehende, dem langfaserigen Asbest sehr ähnlichen Masse ist noch kein reines Athamantin, da sie leichter als dieses schmilzt (bei 59—60°) und mehr Kohlenstoff und Wasserstoff enthält (68,8 Proc. C und 7,5 Proc. H). Das reine Athamantin kann daraus nicht durch Umkrystallisiren dargestellt werden; man erhält es zuweilen zufällig in grofsen Krystallen, welche sich zugleich mit den feinen Nadeln ausscheiden, oder wenn die aus der weingeistigen Lösung abgeschiedene ölige Masse längere Zeit mit der überstehenden Flüssigkeit bei 20° steht.

Eigenschaften des reinen Athamantin. Farblose, zum Theil zolllange, rechtwinklige Säulen mit abgestumpften Ecken, an denen 2 gegenüber liegende Abstumpfungsflächen viel gröfser als die andern sind; zuweilen Oktaeder, an denen 4 in einer Ebene liegende Ecken abgestumpft sind. Riecht, besonders beim Erwärmen, eigenthümlich ranzig, seifenartig; schmeckt ranzig bitterlich, hinterher schwach kratzend. Schmilzt bei ungefähr 79°, bildet beim Erkalten eine weiche terpenthinartige Masse, die erst nach längerer Zeit wawellitähnlich strahlig erstarrt. Lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren.

			SCHNEDERMANN u. WINCKLER.
24 C	144	66,98	66,78
15 H	15	6,98	6,97
7 O	56	26,04	26,25
$C^{24}H^{15}O^7$	215	100,00	100,00

Nimmt man mit SCHNEDERMANN u. WINCKLER an, dass im Athamantin wasserfreie Baldriansäure mit dem Körper $C^{14}H^6O^4$ verbunden ist, so wäre dieser von dem Kern $C^{14}H^5O^3$ (Oreoselon?) abzuleiten und das Athamantin den Estern analog als $C^{14}H^5O^3,HO + C^{10}H^9O^3$ zu betrachten; beim Behandeln mit Salzsäure entstände daraus eine Verbindung von $C^{14}H^5O^3,HCl$ mit $C^{10}H^{10}O^4$, welche in der Wärme in Oreoselon, Salzsäure und Baldriansäure zerfiele. Alsdann müsste aber beim Behandeln mit Kali ein dem Alkohol entsprechender Körper $C^{14}H^5O^3,2HO$ entstehen, während hierbei nur $C^{14}H^6O^4$ gebildet wird. — Wird das Athamantin als eine gepaarte Verbindung von Oreoselon mit Baldriansäure angesehen $= C^{14}H^5O^3,C^{10}H^{10}O^4$, so ist zwar die Zersetzung durch Kali hierdurch erklärt, indem der Körper $C^{14}H^6O^4$ sich als Oreoselonhydrat

betrachten lässt; gegen diese Ansicht spricht aber, dass beim Entstehen dieser Verbindung gegen die Regel kein Wasser ausgetreten sein könnte (IV, 180).

Zersetzung. 1. Liefert bei der *trocknen Destillation* unter andern Producten viel Baldriansäure. — 2. Gibt mit *Salpetersäure* von 1,25 in der Kälte eine farblose, auf der Flüssigkeit schwimmende Oelschicht, die sich nach einiger Zeit trübt und nach Baldriansäure riecht. In der Wärme entwickeln sich salpetrige Dämpfe und stärkerer Geruch nach Baldriansäure, während sich ein in Wasser unlöslicher Körper vom Geruch der durch Salpetersäure zersetzten Fette ausscheidet. — 3. Wird mit *Iod* gelbbraun und gibt eine dunkelbraunrothe klebrige, nach Baldriansäure riechende Masse. — 4. Löst sich in *Vitriolöl* unter Erwärmung zu einer klaren bräunlichen Flüssigkeit, während sich ein kräftiger Baldriangeruch entwickelt; wird die Erhitzung durch äufsere Abkühlung gemäfsigt, so ist die Lösung nur wenig gefärbt. Beim Vermischen der Lösung mit Wasser entsteht ein Niederschlag von durch Vitriolöl mehr oder weniger verändertem Oreoselon. Beim Destilliren geht wässrige Baldriansäure über, die durch eine darin schwimmende flockige Substanz getrübt ist, welche mit dem Körper $C^{14}H^6O^4$ identisch zu sein scheint. — 5. Zerfällt beim Erhitzen in *schwefligsaurem* oder *Salzsäure-Gas*, so wie beim Kochen mit wässriger Salzsäure in Oreoselon und Baldriansäure. — Gibt beim Einleiten von Salzsäure-Gas in die weingeistige Lösung Baldrianvinester und Oreoselon. — 6. Zerfällt beim Einwirken von *Kali* in Baldriansäure und Oreoselon, welches bei weiterem Einwirken des Kali den Körper $C^{14}H^6O^4$ gibt. — Eben so, nur viel langsamer, wirken *Barytwasser* und *Kalkmilch.*

Verbindungen. 1. In einem Strom von trocknem *schwefligsauren Gas* schmilzt das Athamantin bei gewöhnlicher Temperatur langsam, aber völlig zu einem klaren gelbbräunlichen Oel, welches sich gewöhnlich nach einigen Stunden zersetzt, indem sich Oreoselon in kleinen Krystallen ausscheidet und starker Geruch nach schwefliger Säure und Baldriansäure auftritt. Oft bleibt das Oel einige Tage lang anscheinend unverändert, und erstarrt dann zu einer krystallischen, in der Wärme schmelzenden Masse; wird der Aether während des Behandelns mit schwefliger Säure durch Eis abgekühlt und die flüssige Masse durch Eis kalt erhalten, so scheiden sich darin nach einiger Zeit kleine Krystallsterne aus, welche allmälig die ganze Masse wie mit einer Rinde bedecken, während ein Theil noch lange flüssig bleibt. Die krystallisirte Masse ist wachsartig, trocken, nimmt allmälig an Gewicht ab, indem sich schweflige Säure und Baldriansäure verflüchtigen, schmilzt schon unter 100°, wird aber beim Erwärmen zersetzt, indem sich Oreoselon ausscheidet und schweflige Säure und Baldriansäure entweichen. Sie löst sich leicht in Weingeist und scheint bei freiwilligem Verdunsten unverändert zurückzubleiben; beim Verdunsten in der Wärme entsteht Baldrianvinester und Oreoselon bleibt zurück. — Das Athamantin nimmt beim Darüberleiten 14,63 Proc. schweflige Säure auf (1 At.). — 2. *Salzsäuregas* wird von Athamantin ohne merkliche Erwärmung absorbirt. Es entsteht ein klares gelbbraunes Oel, das bald wieder zu erstarren anfängt, indem sich darin weifse, strahlig gruppirte Nadeln bilden; oft erstarrt ein Theil schon, ehe das Gemenge flüssig geworden ist, und verhindert dadurch die vollständige Umwandlung. Die erstarrte Masse besteht theils aus sternförmig vereinigten Nadeln, theils ist sie amorph, grau, feucht, und riecht stark nach Baldriansäure; beim Aufbewahren entweicht selbst in verschlossenen Gefäfsen Salzsäure. Beim Schütteln mit Aether blieb ein metallisches Pulver zurück, welches nach dem Abspülen mit wenig Aether aus in Weingeist und Aether leicht löslichen perlglänzenden mikroskopischen Tafeln bestand, welche eine Verbindung von Athamantin und Salzsäure waren.

			Schnedermann u. Winckler.
$C^{24}H^{15}O^7$	215	85,52	
ClH	36,4	14,48	13,70
$C^{24}H^{15}O^7$,ClH	251,4	100,00	

Die Verbindung ist sehr wenig beständig und wurde nur einmal von Schnedermann u. Winckler hinreichend rein erhalten. Zwei Tage nach der Bestimmung des Salzsäuregehaltes hielt sie 64 Proc. Kohlenstoff, während die Rechnung 57 verlangt. Die ätherische Lösung liefs beim Verdunsten nadelför-

mige Krystalle zurück und eine Masse vom Ansehen des Oreoselons; beim Verdunsten der Lösung in der Wärme blieb nur Oreoselon zurück. Sie schmolz unter 100° zu einer Flüssigkeit, welche Blasen von Salzsäure entwickelte und allmälig zu Oreoselon wurde. Beim Kochen mit Wasser entstand der Körper $C^{14}H^{6}O^{4}$ (VI, 82).

Das Athamantin löst sich nicht in Wasser, leicht selbst in schwachem, *Weingeist* und in *Aether*, reichlich in *Terpenthinöl* und in *fetten Oelen*.

Schwefelkern $C^{15}SH^{5}$.

Schwefelbenzoyl.

$$C^{14}SH^{5}O^{2} = C^{14}SH^{5},O^{2}.$$

Wöhler u. Liebig (1832). *Ann. Pharm.* 3, 267; auch *Pogg.* 26, 342.

Schwefelbenzaldid, *Benzoebiacisulfid*, *Oxyschwefelbenzoyl.*

Beim Destilliren von Chlorbenzoyl mit feingepulvertem Schwefelblei geht ein gelbes Oel über, welches zu einer gelben weichen, unangenehm nach Schwefel riechenden, krystallischen Masse erstarrt. — Verbrennt mit leuchtender rufsender Flamme unter Entwicklung von schwefliger Säure. Scheint beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt zu werden. Bildet beim Kochen mit wässrigem Kali sehr langsam benzoesaures Kali und Schwefelkalium. Zersetzt sich nicht mit Weingeist.

Iodkern $C^{14}JH^{5}$.

Iodbenzoyl.

$$C^{14}JH^{5}O^{2} = C^{14}JH^{5},O^{2}.$$

Wöhler u. Liebig (1832). *Ann. Pharm.* 3, 267; auch *Pogg.* 26, 342.

Iodbenzaldid, *Benzoebiaciiodid*, *Oxyiodbenzoyl.*

Beim Erwärmen von Chlorbenzoyl mit Iodkalium geht eine braune Flüssigkeit über, welche zu einer durch freies Iod braun gefärbten krystallischen Masse erstarrt. — Ist in reinem Zustande farblos, blättrig krystallisch, schmilzt leicht, doch nur unter angehender Zersetzung, indem sich Ioddämpfe entwickeln. Verhält sich in Geruch und Brennbarkeit, gegen Wasser und Weingeist dem Brombenzoyl ähnlich.

Bromkern $C^{14}BrH^{5}$.

Brombenzoyl.

$$C^{14}BrH^{5}O^{2} = C^{14}BrH^{5},O^{2}.$$

Wöhler u. Liebig. *Ann. Pharm.* 3, 266; auch *Pogg.* 26, 341.

Brombenzaldid, *Benzoebiacibromid*, *Oxybrombenzoyl.*

Darstellung. Beim Vermischen von reinem Bittermandelöl mit Brom erwärmt sich das Gemisch unter Entwicklung von Hydrobrom, welches nebst dem überschüssigen Brom durch Erhitzen entfernt wird.

Eigenschaften. Weiche, bei gewöhnlicher Temperatur halbflüssige, grofsblättrige krystallische Masse von bräunlicher Farbe. Riecht dem

Chlorbenzoyl ähnlich, doch viel schwächer und zugleich etwas gewürzhaft. Raucht in der Kälte schwach an der Luft, in der Wärme stark. Schmilzt schon in sehr gelinder Wärme zur braungelben Flüssigkeit.

Verbrennt mit heller rufsender Flamme. Zersetzt sich mit Wasser sehr langsam; bleibt, darunter erwärmt, lange als bräunliches Oel auf dem Boden liegen und ist erst nach langem Kochen in Hydrobrom- und Benzoesäure zersetzt.

Löst sich leicht und ohne Zersetzung in *Weingeist* und *Aether* und bleibt beim Verdunsten der Lösung krystallisch zurück.

Brombenzoesäure.

$$C^{14}BrH^5O^4 = C^{14}BrH^5,O^4.$$

Peligot (1836). *Compt. rend.* 32, 11; auch *J. pr. Chem.* 7, 330; 8, 65.
Herzog. *N. Br. Arch.* 23, 16.
Müller. *Compt. rend.* 30, 325.

Bildung und Darstellung. 1. Man setzt Benzoesäure mit Brom in einer verschlossenen Flasche dem Sonnenlicht aus. Die Einwirkung ist lebhafter und schneller beendigt, als die des Chlors auf Benzoesäure. Die nach dem Verjagen des überschüssigen Broms harte bröckliche Masse löst sich in kohlensaurem Kali unter Ausscheidung eines grünlichen bromhaltigen Oels, welches an der Luft zu Harz verhärtet und nach Benzoe riecht; die Lösung wird durch Thierkohle entfärbt und durch Salpetersäure gefällt. Herzog. — 2. Man lässt Bromdämpfe allmälig auf benzoesaures Silberoxyd wirken, indem man 20 bis 24 Gramm benzoesaures Silberoxyd und eine offene Röhre mit flüssigem Brom in ein Stöpselglas bringt und 24 Stunden verschlossen stehen lässt. Beim Uebergiefsen des Silbersalzes mit flüssigem Brom findet eine zu heftige Einwirkung statt. Wird das Gemenge von Bromsilber und Brombenzoesäure mit Aether, Weingeist oder Holzgeist geschüttelt und die Lösung verdunsten gelassen, so bleibt ein beim Erkalten krystallisch erstarrendes Oel zurück. Peligot. — Müller erhitzt benzoesaures Silberoxyd mit Brom, wobei Benzoesäure überdestillirt.

Eigenschaften. Farblose harte krystallische Masse, welche bei 100° schmilzt und bei 250° sublimirt. Brennt mit grün gesäumter Flamme. — Die aus der weingeistigen Lösung durch Wasser gefällte Säure ist nach dem Trocknen matter als Benzoesäure. Peligot.

Verbindungen. Sie bildet mit Basen krystallisirbare, gröfstentheils in Wasser sehr leicht lösliche Salze, das Kalk-, Baryt-, Kupferoxyd- und Quecksilberoxydul-Salz sind weniger löslich. Das *Bleioxydsalz*, durch Fällen von Bleizucker mit brombenzoesaurem Kali erhalten, bildet gelbe Krystallkörner; die Lösung in warmem Wasser gibt bei freiwilligem Verdunsten gelbe voluminose Krystalle von scheinbar sphärischer Gestalt. Das *Silbersalz* ist in warmem Wasser löslich.

			Peligot.
14 C	84	27,27	27,13
Br	80	25,98	25,52
Ag	108,1	35,07	34,48
4 H	4	1,30	1,46
4 O	32	10,38	11,41
$C^{14}BrH^4AgO^4$	308,1	100,00	100,00

Nach MÜLLER soll die Brombenzoesäure = $C^{14}Br^{\frac{1}{2}}H^{4\frac{1}{2}}O^4$ sein.

Die Säure löst sich wenig in Wasser, leicht in Holzgeist, Weingeist und Aether.

Chlorkern $C^{14}ClH^5$.

Chlorbenzoyl.

$$C^{14}ClH^5O^2 = C^{14}ClH^5,O^2.$$

WÖHLER u. LIEBIG. *Ann. Pharm.* 3, 262; auch *Pogg.* 26, 237.
CAHOURS. *Compt rend.* 22, 846; auch *Ann. Pharm.* 60, 251. — *Compt. rend.* 25, 724.
GERHARDT. *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 291; auch *Ann. Pharm.* 87, 63.

Chlorbenzaldid, *Benzoylchlorid*, *Oxychlorbenzoyl*, *Chlorure de benzoile.*

Bildung. 1. Beim Einwirken von Chlor auf Bittermandelöl. WÖHLER u. LIEBIG. $C^{14}H^6O^2 + Cl^2 = C^{14}ClH^5O^2 + HCl$. — 2. Beim Einwirken desselben auf Benzoeformester und Benzoevinester, MALAGUTI (*Ann. Chim. Phys.* 70, 374 u. 387), und auf Cinnamein, FREMY (*Ann. Chim. Phys.* 70, 180). — 3. Beim Erwärmen von Fünfach-Chlorphosphor mit Benzoesäure. $C^{14}H^6O^4 + PCl^5 = C^{14}ClH^5O^2 + PCl^3O^2 + HCl$. CAHOURS. — 4. Beim Einwirken von Chlorphosphorsäure auf benzoesaure Salze. GERHARDT.

Darstellung. 1. Man leitet durch reines Bittermandelöl trocknes Chlorgas; es wird unter starker Erhitzung und Entwicklung von Salzsäure absorbirt. Zuletzt wird die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, bis das durchströmende Chlor keine Salzsäure mehr entwickelt. Wenn die Entwicklung der Salzsäure nachlässt, so färbt sich die Flüssigkeit gelb vom aufgelöstem Chlor, welches beim Kochen ausgetrieben wird. WÖHLER u. LIEBIG. — 2 Man erwärmt trockne Benzoesäure mit Fünffach-Chlorphosphor auf 100°; es findet eine heftige Einwirkung statt und unter reichlicher Entwicklung von Salzsäure geht ein Gemenge von Chlorphosphorsäure und Chlorbenzoyl über, aus welchem bei 198 und 200° Chlorbenzoyl abdestillirt, welches durch Behandeln mit wenig Wasser von etwas Fünffach-Chlorphosphor und Chlorphosphorsäure gereinigt wird. CAHOURS. — 3. Chlorphosphorsäure wirkt in der Kälte sehr heftig auf benzoesaures Natron; nimmt man auf 1 Theil (1 At.) nicht mehr als 2,81 Th. (3 At.) benzoesaures Natron, so entsteht hierbei nur phosphorsaures Natron und Chlorbenzoyl. $3\,C^{14}NaH^5O^4 + PCl^3O^2 = 3\,C^{14}ClH^5O^2 + 3\,NaO,PO^5$. Bei Anwendung von mehr benzoesaurem Natron entsteht zugleich Benzoesäure-Anhydrid. GERHARDT.

Eigenschaften. Wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem höchst durchdringenden Geruch, die Augen stark angreifend, ähnlich wie Meerrettig. Spec. Gew. 1,196 WÖHLER u. LIEBIG, 1,250 CAHOURS. Siedet bei 195° MALAGUTI, bei 196° CAHOURS. Dampfdichte 4,987 CAHOURS.

			WÖHLER u. LIEBIG.	MALAGUTI.	CAHOURS.		Maafs.	Dichte.
14 C	84	59,82	60,58	59,02	59,52	C-Dampf	14	5,8240
5 H	5	3,56	3,74	3,67	3,52	H-Gas	5	0,3465
Cl	35,4	25,21	24,42	24,73	25,02	Cl-Gas	1	2,4543
2 O	16	11,41	11,26	12,58	11,94	O-Gas	1	1,1093
$C^{14}H^5ClO^2$	140,4	100,00	100,00	100,00	100,00	Chlorbenzoyld.	2	9,7341
							1	4,8670

Zersetzungen. 1. Brennt mit leuchtender, grün gesäumter, stark rufsender Flamme. — 2. Zersetzt sich mit kaltem Wasser langsam, mit kochendem rasch und vollständig in Salzsäure und Benzoesäure. Ebenso bei längerem Stehen an feuchter Luft. — 3. Gibt beim Erwärmen mit wässrigen Alkalien salzsaures und benzoesaures Salz. — 4. Bildet mit trocknem Ammoniakgas Salmiak und Benzamid, mit wässrigem Ammoniak Salmiak und benzoesaurem Ammoniak. — 5. Lässt sich über wasserfreiem Baryt oder Kalk unverändert destilliren. — 6. Erhitzt sich stark mit Fünffach-Chlorphosphor, indem Dreifach-Chlorphosphor und ein heftig riechender, ölartiger, nicht näher untersuchter Körper entsteht. WÖHLER u. LIEBIG.

7. Gibt mit Schwefel-, Iod-, Brom- oder Cyan-Metallen Schwefel-, Iod-, Brom- oder Cyan-Benzoyl. WÖHLER u. LIEBIG. — 8. Gibt mit Wasserstoffkupfer Bittermandelöl und Chlorkupfer. $CuH + C^{14}ClH^5O^2 = C^{14}H^6O^2 + CuCl$. CHIOZZA (*Compt. rend.* 36, 632). — 9. Beim Mischen mit gepulvertem trocknen ameisensauern Natron findet schwache Wärmeentwicklung statt und bei gelindem Erwärmen tritt heftige Entwicklung von reinem Kohlenoxydgas ein, während sich Benzoesäure sublimirt, der Rückstand hält Chlornatrium und Benzoesäure. $C^2NaHO^4 + C^{14}ClH^5O^2 = C^{14}H^6O^4 + NaCl + 2CO$. Der Rückstand riecht nach Ameisensäure, welche durch Einwirkung der Benzoesäure frei geworden ist. GERHARDT (*Ann. Pharm.* 87, 157). — 10. Beim Erhitzen von Chlorbenzoyl mit den Alkalisalzen der einbasischen Säuren entstehen Chlormetalle und Verbindungen der Anhydride der einbasischen Säuren mit Benzoesäure-Anhydrid. Z. B. $C^{14}ClH^5O^2 + C^4NaH^3O^4 = C^{14}H^5O^3,C^4H^3O^3 + NaCl$. GERHARDT. — 11. Beim Erwärmen von Chlorbenzoyl mit oxalsaurem Kali entsteht Benzoesäure-Anhydrid, Chlorkalium, Kohlenoxyd und Kohlensäure (VI, 73). GERHARDT. — 12. Die Lösung von Chlorbenzoyl in Weingeist erhitzt sich nach einigen Minuten zum Kochen, entwickelt Salzsäure und setzt beim Vermischen mit Wasser Oeltropfen von Benzoevinester ab.

Verbindungen. Das Chlorbenzoyl löst in der Wärme *Phosphor* und *Schwefel*, die sich beim Erkalten wieder krystallisch ausscheiden. Es mischt sich mit Schwefelkohlenstoff in jedem Verhältniss scheinbar ohne Zersetzung. WÖHLER u. LIEBIG.

Mit Bichlorvinäther. — $C^{18}Cl^3H^8O^3 = C^4Cl^2H^3O,C^{14}ClH^5O^2$. — Man leitet Chlorgas bei 60—70° durch Benzoevinester, wobei Salzsäuregas und Chlorvinafer entweichen, und destillirt, wenn die Einwirkung beendigt ist, die Flüssigkeit, bis der Siedpunct auf 190° gestiegen ist. Der Rückstand schwärzt sich hierbei, wenn er auch nicht zum Kochen erhitzt wird. Das Destillat schüttelt man mit Aetzkalk, destillirt wieder, ohne zum Kochen zu erhitzen, weil sonst Schwärzung und Entwicklung von Salzsäure eintritt, und trocknet das zwischen 178 und 180° Uebergegangene im Vacuum über Aetzkalk. (Wird Chlorgas lange genug durch eine weingeistige Lösung von Benzoesäure geleitet, so wird aus der entstandenen öligen Flüssigkeit durch Wasser ein gelbliches Oel von gewürzhaftem Geruch und Geschmack gefällt. BOUILLON LAGRANGE (*J. Pharm.* 7, 200).

Farblose Flüssigkeit von 1,346 spec. Gew. bei 10,8°. Raucht schwach an der Luft, riecht erstickend, dem Chlorbenzoyl ähnlich. Röthet in trockner Luft nicht Lackmus. Kocht bei 188—190°. Der Siedpunct steigt sogleich wegen eintretender Zersetzung.

			Malaguti.
18 C	108	43,87	43,34
8 H	8	3,24	3,44
3 Cl	106,2	43,13	42,50
3 O	24	9,75	10,72
$C^{18}Cl^3H^8O^3$	246,2	100,00	100,00

Zersetzt sich mit Wasser in einigen Stunden in Benzoesäure, Essigsäure und Salzsäure. Malaguti (*Ann. Chim. Phys.* 70, 374; auch *Ann. Pharm.* 32, 43; *J. pr. Chem.* 18, 56).

Mit Bittermandelöl. — $C^{28}ClH^{11}O^4 = C^{14}H^6O^2 + C^{14}ClH^5O^2$. — Bildet sich reichlich, wenn rohes Bittermandelöl unvollkommen durch Chlor zersetzt wird; zuweilen auch beim Behandeln von Bittermandelöl mit überschüssigem Chlor. — Farblose, glänzende, der Benzoesäure ähnliche Blättchen. Schmilzt sehr leicht und bleibt in der Ruhe lange flüssig. In trocknem Zustande geruchlos.

			Laurent u. Gerhardt.
28 C	168	68,18	67,8
11 H	11	4,46	4,6
Cl	35,4	14,37	14,0
4 O	32	12,99	13,6
$C^{28}H^{11}ClO^4$	246,4	100,00	100,0

Beim Erhitzen über den Schmelzpunct entweicht Chlorbenzoyl. — Mit Wasser oder Weingeist befeuchtet, stöfst die Verbindung Salzsäuredämpfe aus und der Geruch von Bittermandelöl tritt auf. Beim Erwärmen mit Wasser entsteht Salzsäure, Benzoesäure und Bittermandelöl. Auch warmer Weingeist wirkt zersetzend.

In kaltem Weingeist ist die Verbindung wenig löslich. Laurent u. Gerhardt (*Compt. chim.* 1850, 123).

Chlorbenzoesäure.

$$C^{14}ClH^5O^4 = C^{14}ClH^5,O^4.$$

Herzog (1840). *N. Br. Arch.* 23, 15.
Scharling. *Ann. Pharm.* 41, 49; 42, 268.
Stenhouse. *Ann. Pharm.* 55, 1; auch *Phil. Mag. J.* 27, 129; auch *J. pr. Chem.* 36, 248.
E. Kopp. *Compt. rend.* 24, 614; auch *N. J. Pharm.* 11, 426; auch *J. pr. Chem.* 41, 425.
Field. *Ann. Pharm.* 65, 55.
Chiozza. *N. Ann. Chim. Phys.* 36, 102; Ausz. *Compt. rend.* 34, 850; auch *Ann. Pharm.* 83, 317; *J. pr. Chem.* 57, 28.

Acide benzoique monochloré, Chloromichmylsäure.

Bildung. 1. Beim Einwirken von Chlor auf Benzoesäure. Herzog. — 2. Beim Erhitzen von Fünffach-Chlorphosphor mit Salicylsäure. Chiozza. — 3. Beim Einwirken von Chlor auf ein erhitztes Gemisch von Zimmtsäure und starker Natronlauge, E. Kopp, oder beim Erhitzen von Zimmtsäure mit wässrigem Chlorkalk oder Salzsäure und chlorsaurem Kali. Stenhouse.

Darstellung. 1. Wird Chlorgas in trockne Benzoesäure geleitet, so wird diese im Sonnenschein in 12—48 Stunden in eine feuchte, zähe, klebrige, etwas röthliche Masse verwandelt. Diese lässt beim Lösen in kohlensaurem Kali eine braunrothe, nach Benzoe riechende,

an der Luft harzig werdende Substanz; die braunrothe Lösung wird mit Thierkohle gekocht, das Filtrat mit verdünnter Salpetersäure versetzt und der entstandene Niederschlag mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser salpetersaures Silberoxyd nicht mehr trübt. HERZOG. — 3. Ein Gemenge von Salicylsäure und Fünffach-Chlorphosphor schmilzt unter Wärmeentwicklung, beim Destilliren steigt der Siedpunct sehr rasch, während sich fortwährend Salzsäure entwickelt und sich ein leichter Anflug im Hals der Retorte bildet; zuletzt schwärzt sich die Masse, bläht sich auf und lässt sehr leichte Kohle. Das beim Rectificiren des Destillats zwischen 200 und 250° Uebergehende ist ein schweres, stark lichtbrechendes Oel von erstickendem Geruch, welches mit kaltem Wasser allmälig, mit kochendem sogleich in Salzsäure und Chlorbenzoesäure zerfällt. Das schwere Oel wird eine Verbindung von *Chlorbenzoesäure* mit *Salzsäure* sein, welche zugleich mit Chlorphosphorsäure entstanden ist. $C^{14}H^6O^6 + PCl^5 = C^{14}H^5ClO^4, ClH + PO^2Cl^3$. CHIOZZA. — 3. Man versetzt [abgedampften? GM.] Harn mit Salpetersäure, filtrirt vom salpetersauren Harnstoff und unterwirft das Filtrat der Destillation, wobei eine saure Flüssigkeit mit einem grüngelben Oele (Nitrochloromichmyl) übergeht und zuletzt im Hals der Retorte sich eine der Benzoesäure ähnliche Masse absetzt. Von dieser erhält man noch eine gröfsere Menge, wenn das Destillat nach Abscheidung des Oels mit kohlensaurem Natron oder Aetzammoniak neutralisirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure (2 bis 3 Th. Wasser auf 1 Th. Vitriolöl) destillirt wird. Man reinigt durch Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus heifsem. SCHARLING. [SCHARLING nennt die so dargestellte Säure *Chloromichmylsäure*, sie ist aber nach seinen Angaben durch nichts von der Chlorbenzoesäure zu unterscheiden. L.]

Eigenschaften. Farblose, geruchlose, der Salicylsäure sehr ähnliche glänzende Nadeln. CHIOZZA. Krystallisirt aus weingeistiger Lösung ähnlich wie Benzoesäure. HERZOG. Schmilzt einige Grade höher als Benzoesäure, CHIOZZA, bei 98°, HERZOG. Lässt sich ohne Zersetzung sublimiren.

			FIELD.	CHIOZZA.	SCHARLING. (Chloromichmyls.)
14 C	84	53,71	53,22	54,10	53,20
5 H	5	3,20	3,22	3,23	3,36
Cl	35,4	22,63		23,33	22,53
4 O	32	20,46		19,34	20,91
$C^{14}ClH^5O^4$	156,4	100,00		100,00	100,00

Verbindungen. Die Chlorbenzoesäure löst sich wenig in kaltem, reichlich in kochendem Wasser.

Das *Ammoniaksalz* der durch mehrtägiges Kochen von Benzoesäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kali dargestellten Säure schmilzt nicht leicht, schwärzt sich beim Erhitzen unter Abscheidung von Kohle. FIELD.

Chlorbenzoesaurer Baryt. — Leicht löslich in Wasser, die heifs gesättigte Lösung wird beim Erkalten zu einer krystallischstrahligen Masse oder gibt kleine blendend weifse Krystallwarzen. Verliert, über Vitriolöl getrocknet, bei 120° kein Wasser.

			Chiozza.
$C^{14}H^4ClO^4$	155,4	69,38	
Ba	68,6	30,62	30,49
$C^{14}ClH^4BaO^4$	224,0	100,00	

Chlorbenzoesaures Silberoxyd. — Wird eine kochende Lösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so fallen kleine schwere Krystalle nieder. Beim Erkalten der darüber stehenden Flüssigkeit scheiden sich gröfsere Krystalle aus.

			Chiozza.
14 C	84	31,89	32,78
4 H	4	1,52	1,54
Ag	108	41,04	40,60
Cl	35,4	13,44	
4 O	32	12,11	
$C^{14}ClH^4AgO^4$	263,4	100,00	

Die Chlorbenzoesäure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*, die weingeistige Lösung efflorescirt leicht. Herzog.

Nach Stenhouse wird, wenn man Zimmtsäure so lange mit einer gesättigten Chlorkalklösung kocht, bis mit den Wasserdämpfen kein Oel mehr übergeht und die vom entstandenen kohlensauren und Harz-Kalk abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Verflüchtigung des freien Chlors mit Salzsäure behandelt, beim Erkalten eine krystallische Säure erhalten, welche bei verschiedenen Bereitungen bald Chlorbenzoesäure, bald ein Gemenge von Chlorbenzoesäure mit Benzoesäure, Bi- und Tri-Chlorbenzoesäure ist, die sich nicht durch Krystallisiren trennen lassen. Dasselbe entsteht nach Stenhouse beim Kochen von Benzoesäure mit Chlorkalk oder chlorsaurem Kali und Salzsäure.

Anhang zu Chlorbenzoesäure.

Nitrochloromichmyl.

Scharling. *Ann. Pharm.* 41, 49; 42, 269.

Das bei der Darstellung der Chloromichmylsäure (Chlorbenzoes. VI, 92) aus der Mutterlauge des salpetersauren Harnstoffs überdestillirende grüngelbe Oel. Riecht durchdringend und zu Thränen reizend. Spec. Gew. etwas über 1,5.

Hält 2mal so viel Chlor als Chloromichmylsäure und ist deshalb wohl $C^{14}H^4Cl^2O^2 + NO^5$. [Ist vielleicht Bichlornitrobenzoyl = $C^{14}Cl^2XH^3,O^2$, welches 38,22 Proc. C und 32,21 Proc. Cl halten würde, entsprechend dem Verhältniss 1 : 0,843; das Verhältniss des Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalts der Chlorbenzoesäure ist = 1 : 0,421. L.]

Beim Kochen mit Wasser bildet sich allmälig Chloromichmylsäure (Chlorbenzoesäure) und Salzsäure. — Gibt beim Behandeln mit starken Basen pomeranzenfarbige Salze, welche Salpetersäure und einen eigenthümlichen Farbstoff enthalten. — Von kaltem Vitriolöl wird es zum Theil zersetzt, indem ein fester Körper zurückbleibt, welcher mehr oder weniger Chloromichmylsäure enthält. Beim Destilliren mit Vitriolöl oder beim Behandeln mit verdünntem kohlensauren Kali oder Natron entsteht *Chloromichmyl.* — Löst sich leicht in Weingeist unter Bildung von Salpeteräther.

Chloromichmyl.

Scharling. *Ann. Pharm.* 42, 269.

Bildung s. oben. — In Wasser sehr schwer, leicht in Weingeist lösliches Oel. Wird von kaustischen und kohlensauren Alkalien langsam zersetzt. Zerfällt beim Erwärmen in Salzsäure und Chloromichmylharz.

Das *Chloromichmylharz* ist auch im Rückstande von der Destillation der Mutterlauge des salpetersauren Harnstoffs enthalten (VI, 92) und kann durch geeignete Behandlung mit Weingeist und Aether gereinigt werden. Es ist ein Gemenge verschiedener Stoffe. Gibt bei der Destillation mit Königswasser Chloromichmylsäure und Nitrochloromichmyl.

Cyankern $C^{14}CyH^5$.

Cyanbenzoyl.

$$C^{16}NH^5O^2 = C^{14}CyH^5O^2.$$

Wöhler u. Liebig. *Ann. Pharm.* 3, 267; auch *Pogg.* 26, 342.
Kolbe. *Ann. Pharm.* 90, 62.

Bildung und Darstellung. Beim Destilliren von Chlorbenzoyl mit Cyanquecksilber erhält man ein goldgelbes Oel, welches durch Rectificiren farblos wird, Wöhler u. Liebig, und nach einiger Zeit zur krystallischen Masse erstarrt, welche mit warmem Wasser gewaschen, bis Hydrothion das Waschwasser nicht mehr schwärzt, zwischen Fliefspapier gepresst und über Vitriolöl getrocknet wird. Kolbe.

Eigenschaften. Krystallisirt beim langsamen Abkühlen in zollgrofsen Tafeln, schmilzt bei 31° und wird oft nach dem Erkalten erst beim Schütteln wieder fest. Siedet zwischen 206 und 208°. Kolbe. Riecht stechend und zu Thränen reizend.

			Kolbe.
16 C	96	73,28	73,3
N	14	10,68	
5 H	5	3,82	3,9
2 O	16	22,22	
$C^{16}NH^5O^2$	131	100,00	

Leicht entzündlich, verbrennt mit weifser, stark rufsender Flamme. Gibt mit trocknem Ammoniakgas blausaures Ammoniak und Benzamid. Wöhler u. Liebig.

Nitrokern $C^{14}XH^5$.

Nitrobittermandelöl.

$$C^{14}NH^5O^6 = C^{14}XH^5,O^2.$$

Bertagnini. *N. Ann. Chim. Phys.* 33, 465; auch *Ann. Pharm.* 79, 259; Ausz. *Compt. rend.* 32, 688. — Ferner *Ann. Pharm.* 86, 190.

Nitrobenzaldid, *Nitrobenzoylwasserstoff*, *Hydrure de benzoile nitrique.*

Bildung und Darstellung. Man fügt allmälig Bittermandelöl zu rauchender Salpetersäure, welche durch Abkühlung von aufsen kalt erhalten wird, oder zu dem 15- bis 20-fachen Volum eines kalten Gemisches von 1 Th. Salpetersäure von 1,32 spec. Gew. und 2 Maafs Vitriolöl; die unter Wärmeentwicklung erhaltene Lösung nach $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde mit Wasser versetzt, scheidet gelbliche Oeltropfen aus, die nach einigen Tagen krystallisiren. Zugleich entsteht eine gelbe ölige Substanz von starkem, etwas knoblauchartigem Geruch. — Wird bei der Bereitung nicht genug abgekühlt, so wird auch Nitrobenzoesäure gebildet. — Die Krystallmasse auf Leinen mit kaltem Wasser gewaschen und

zwischen zwei porösen Steinen gepresst, bis der Rückstand nicht mehr gelb ist und Fliefspapier beim Pressen nicht mehr fettig macht, wird in wenig kochendem Weingeist gelöst; beim Erkalten scheidet sie sich theils in Krystallen, theils als ein nach einiger Zeit krystallisirendes Oel wieder aus, welche beide aus mit Wasser vermischtem Weingeist (oder aus heifsem Wasser, welches jedoch wenig löst) umkrystallisirt werden.

Eigenschaften. Weifse glänzende Krystallnadeln. Fängt nach dem Schmelzen bei 46° an zu krystallisiren; beim Schütteln steigt das Thermometer wieder auf 49°. Lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt verdampfen. Riecht in der Kälte sehr schwach, etwas über den Schmelzpunct, sehr angenehm; gibt bei reichlicherem Verdampfen sehr stechende Dämpfe. Schmeckt stechend, dem Bittermandelöl etwas ähnlich.

			BERTAGNINI.
14 C	84	55,62	55,76
N	14	9,27	9,42
5 H	5	3,31	3,49
6 O	48	31,80	31,33
$C^{14}NH^5O^{11}$	151	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Das Nitrobittermandelöl bleibt selbst in warmer Luft unverändert. Es verbrennt mit rufsender Flamme. — 2. Gibt beim Erhitzen mit einem öligen Gemisch von *Salpetersäure* und *Vitriolöl* Nitrobenzoesäure. — 3. In concentrirter *Chromsäure* löst sich das Nitrobittermandelöl schnell unter Erhitzung und gesteht dann zu einer Krystallmasse von Nitrobenzoesäure. — 4. *Chlor* wirkt im gewöhnlichen Tageslicht nicht auf Nitrobittermandelöl, im Sonnenlicht entsteht Chlornitrobenzoyl. — *Brom* löst sich leicht in geschmolzenem Nitrobittermandelöl, wirkt aber erst über 100° zersetzend. — 5. Es löst sich leicht in wässrigem *Kali;* die Lösung bleibt in der Kälte unverändert, beim Erwärmen entsteht schnell nitrobenzoesaures Kali; die Lösung in weingeistigem Kali gesteht in der Kälte sehr schnell zur durchsichtigen Gallerte von nitrobenzoesaurem Kali, in welcher kleine warzenförmige Krystalle dieses Salzes entstehen. [Nach dem Erhitzen von Nitrobittermandelöl mit weingeistigem Kali scheidet sich bei Zusatz von Wasser ein braunes zähes Harz ab, während sich nitrobenzoesaures Kali auflöst. LIST u. LIMPRICHT.] — 6. Wässriges oder weingeistiges *Ammoniak* bildet mit Nitrobittermandelöl Trinitrohydrobenzamid, $C^{42}X^3N^2H^{15}$, welches durch einfache Umsetzung in Trinitroamarin übergehen kann. — Dasselbe geschieht beim Erhitzen in Ammoniakgas unter Entwicklung von viel Wasser. ($3C^{14}XH^5O^2 + 2NH^3 = C^{42}X^3N^2H^{15} + 6HO$.) — 7. Die weingeistige Lösung von Nitrobittermandelöl gibt beim Einleiten von Hydrothion einen Niederschlag von Schwefelnitrobenzen, $C^{14}XH^5S^2$. — 8. Wird durch die Lösung von Nitrobittermandelöl in *weingeistigem Ammoniak Hydrothion* geleitet und von Zeit zu Zeit erwärmt, so setzt sich eine halbflüssige, mit vielem Schwefel gemengte Substanz ab. Wird diese nach dem Abgiefsen der weingeistigen Flüssigkeit mit Aether ausgezogen, so bleibt beim Verdampfen der ätherischen Lösung eine röthliche sehr zähe Masse, die sich nicht in Wasser oder Salzsäure, aber ziemlich leicht in warmem Weingeist löst und beim Erhitzen unter Aufblähen

Hydrothion entwickelt und mit heller Flamme brennt, schwer verbrennliche Kohle lassend. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Schwefelsäure und ein gelbes Harz. — 9. Beim Erwärmen mit *schwefligsaurem Ammoniak* entsteht ein in Wasser löslicher Körper, welcher eine Säure zu sein scheint. — 10. In concentrirter *Blausäure* ist das Nitrobittermandelöl leicht löslich. Wird die Lösung sogleich verdunstet, so scheidet es sich wieder unverändert aus; nach einigen Stunden gibt die Lösung beim Verdunsten eine zähe luftbeständige Flüssigkeit, welche, in heifsem Wasser gelöst, sich beim Erkalten in Tropfen ausscheidet und beim Kochen mit Salzsäure Salmiak und eine andere in Wasser lösliche Substanz liefert. — Cyankalium verwandelt das Nitrobittermandelöl schnell in eine eigenthümliche Substanz. — 11. Wird *Harnstoff* in schmelzendes Nitrobittermandelöl getragen und gelinde erhitzt, so entweicht Wasser und die Masse gesteht beim Erkalten zu einer undurchsichtigen Masse, welche sich schwer in Weingeist, aber leicht in mit Salzsäure versetztem Weingeist löst, indem Harnstoff und Nitrobittermandelöl wieder hergestellt werden.

Verbindungen. 1. Das Nitrobittermandelöl löst sich wenig in kaltem, ziemlich leicht in kochendem *Wasser;* die kochend gesättigte Lösung wird beim Erkalten milchig und füllt sich dann mit glänzenden Nadeln. — 2. Es löst sich ohne Zersetzung in *Vitriolöl*, *Salzsäure* und *Salpetersäure;* aus der Lösung in Vitriolöl wird es beim Anziehen von Wasser in schönen Blättchen ausgeschieden.

3. *Mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak.* — $C^{14}XH^5O^2 + NH^4O,2SO^2 + 2Aq$. — Wird leicht erhalten durch Behandeln von Nitrobittermandelöl mit einer wässrigen Lösung von zweifach-schwefligsaurem Ammoniak von 29° B. oder durch Zusammenbringen mit wässrigem Ammoniak und Einleiten von schwefliger Säure. Bei schwachem Erwärmen löst sich das Nitrobittermandelöl sehr reichlich in zweifach-schwefligsaurem Ammoniak; bei stärkerem Erwärmen wirkt die schweflige Säure zersetzend; beim Erkalten scheidet sich die Verbindung krystallisch aus. — Krystallisirt aus Weingeist in kleinen farblosen durchsichtigen Säulen, die zwischen den Zähnen knirschen und bitter und zugleich schweflig schmecken.

			Bertagnini.
14 C	84	32,43	32,79
2 N	28	10,81	11,12
11 H	11	4,24	4,40
2 S	32	12,35	
13 O	104	40,17	
$C^{14}NH^5O^6 + NH^4O,2SO^2 + 2Aq$	259	100,00	

Die Verbindung bleibt an der Luft unverändert, zuweilen nehmen die Krystalle eine schwach violette Farbe an. — Die wässrige Lösung wird beim Kochen zersetzt, indem Nitrobittermandelöl frei wird. Säuren verändern die Lösung in der Kälte nicht. Beim Erwärmen tritt Zersetzung ein unter Entwicklung von schwefliger Säure. Alkalien entwickeln in der Wärme Ammoniak. Die wässrige Lösung gibt mit Baryt-, Blei- and Silber-Salzen weifse, aus den schwefligsauren Salzen bestehende Niederschläge, und nach einiger Zeit erscheinen Krystalle der Nitroverbindung; mit Chlorplatin entsteht Platinsalmiak.

Die Verbindung löst sich leicht in *Wasser* und ist aus der Lösung schwer krystallisirt zu erhalten. Nitrobittermandelöl löst sich sehr leicht in Wasser, welches zweifach-schwefligsaures Ammoniak hält. — Löst sich leicht in siedendem *Weingeist*.

4. *Mit zweifach-schwefligsaurem Natron.* — $C^{14}XH^5O^2$ + $NaO,HO,2SO^2$ + 10 Aq. — Wird unter gelindem Erwärmen Nitrobittermandelöl in wässrigem zweifach-schwefligsaurem Natron von etwa 27° B. gelöst, so scheiden sich beim Erkalten glänzende gelbe Blätter aus, welche beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser farblos werden, an der Luft verwittern und im Wasserstoffstrom bei 90° 26,08 Proc. Wasser (10 At.) verlieren.

	Bei 90°.		Bertagnini
14 C	84	32,94	32,69
N	14	5,49	
6 H	6	2,35	2,53
2 S	32	12,54	
NaO	31	12,15	12,34
11 O	88	34,53	
$C^{14}NH^5O^6$+$NH_4O,2SO^2$+2Aq	255	100,00	

Löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser; die Lösung zersetzt sich beim Kochen bald, indem der Geruch von Nitrobittermandelöl auftritt. Beim Kochen mit Säuren wird Nitrobittermandelöl und schweflige Säure frei.

5. Das Nitrobittermandelöl löst sich leicht in *Weingeist*, ziemlich leieht in *Aether*.

Nitrobenzoesäure.

$$C^{14}NH^5O^8 = C^{14}XH^5,O^4.$$

Plantamour (1839). *Ann. Pharm.* 30, 349.
Mulder. *J. pr. Chem.* 18, 253; 19, 362; auch *Ann. Pharm.* 34, 297.
Mitscherlich. *J. pr. Chem.* 22, 196.
Marchand. *J. pr. Chem.* 18, 254; 19, 365.
Abel. *Ann. Pharm.* 63, 313; auch *Mem. chem. soc.* 3, 445.
H. Blumenau. *Ann. Pharm.* 87, 127.
Bertagnini. *Ann. Pharm.* 79, 259.
Gerland. *Ann. Pharm.* 91, 185.

Nitrocinnolsäure, *Nitrobenzinsäure*, *Benzoesalpetersäure*, *Acide nitrobenzique*.

Bildung. 1. Beim Einwirken von Salpeterschwefelsäure oder Chromsäure auf Nitrobittermandelöl. — 2. Beim Erhitzen von Salpetersäure mit Benzoesäure, Mulder, E. Kopp (*Compt. chim.* 1849, 149); mit Zimmtsäure, Plantamour, Mulder; bei längerem Kochen von Salpetersäure mit Cumol, Abel; beim Kochen von Drachenblut mit verdünnter Salpetersäure, Blumenau. — 3. Bei der Zersetzung der Nitrohippursäure durch Salzsäure. Bertagnini.

Darstellung. 1. Man kocht Benzoesäure mit überschüssiger Salpetersäure, bis die anfangs rothe Lösung sich unter Entwicklung salpetriger Dämpfe entfärbt hat; beim Erkalten krystallisirt die Nitrobenzoesäure, welche durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt wird. Mulder. Man braucht nur einige Zeit zu erhitzen, um alle Benzoesäure umzuwandeln; die salpetrigen Dämpfe rühren von

einer weitern Einwirkung der Salpetersäure auf die Nitrobenzoesäure her. MITSCHERLICH. Nur durch anhaltendes Kochen mit oft erneuerter Salpetersäure kann Benzoesäure vollständig in Nitrobenzoesäure umgewandelt werden. GERLAND. — 2. Einem Gemenge von 1 Th. Benzoesäure und 2 Th. Salpeter wird unter Umrühren Vitriolöl zugesetzt, das Gemisch bis zum Erweichen erhitzt und die gebildete Nitrobenzoesäure durch Krystallisiren aus Wasser gereinigt. Bei kleineren Mengen kann man das Gemisch bis zum Schmelzen erhitzen, bei ruhigem Erkalten erstarrt dann zuerst das zweifach-schwefelsaure Kali und die davon abgegossene Nitrobenzoesäure ist schon nach zwei Krystallisationen völlig rein. GERLAND. — 3. Wird Cumol mehrere Tage lang mit rauchender Salpetersäure gekocht, so krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit Nitrobenzoesäure, welche durch Behandeln mit Ammoniak und Fällen der Lösung mit Salpetersäure von dem beigemengten Binitrocumol gereinigt wird. ABEL. — 4. Drachenblut löst sich beim Kochen mit überschüssiger Salpetersäure von 1,34 spec. Gew., welche mit gleichviel Wasser versetzt ist, allmälig unter Entwicklung rother Dämpfe. Wenn keine Dämpfe mehr entweichen, wird die Flüssigkeit zur Trockne verdampft, die erkaltete Masse zwischen Papier gepresst, mit kohlensaurem Natron gesättigt, die Lösung durch Thierkohle gereinigt, durch Salpetersäure gefällt und der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen. Die aus feinen Schuppen bestehende Masse enthält eine beim Erhitzen verkohlende Substanz und sublimirende Nitrobenzoesäure. H. BLUMENAU.

Eigenschaften. Farblose, meistens zusammengruppirte Krystallblättchen. Schmilzt in Wasser unter 100° zu einem Oele, welches beim Erkalten zu einer krystallischen harten und spröden Masse erstarrt; schmilzt für sich bei 127° und fängt bei 110° an zu sublimiren. Die reine Säure sublimirt völlig unzersetzt in feinen Nadeln, gefärbte lässt etwas Kohle. Die Dämpfe riechen stechend und reizen zum Husten. Röthet Lackmus. MULDER.

			PLANTAMOUR.	MULDER.	MARCHAND.	ABEL.	BERTAGNINI.
14 C	84	50,73	50,14	50,42	50,19	50,30	50,30
N	14	8,39		8,35	8,36	8,38	8,63
5 H	5	2,96	3,06	3,02	2,99	3,00	3,12
8 O	64	37,92		38,21	38,46	38,32	37,95
$C^{15}NH^5O^8$	167	100,00		100,00	100,00	100,00	100,00

Die von PLANTAMOUR analysirte Nitrobenzoesäure war aus Zimmtsäure, die von MULDER aus Benzoesäure, die von MARCHAND aus Zimmtsäure, die von ABEL aus Drachenblut, die von BERTAGNINI aus Nitrohippursäure dargestellt.

Zersetzungen 1. Schwärzt sich beim *Erhitzen* zum Kochen und entwickelt brennbare Gase. MULDER. — 2. Löst sich in starker *Salpetersäure*, ohne zersetzt zu werden, MULDER; wird bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure zersetzt, MITSCHERLICH. — 3. Wird beim Sublimiren in *Chlor*gas nicht verändert. MULDER. — 4. Löst sich farblos in *Vitriolöl;* beim Erhitzen der Lösung sublimirt etwas unveränderte Säure. Nahe beim Siedpunct des Vitriolöls färbt sich die Flüssigkeit ohne Gasentwicklung roth, beim Vermischen mit viel Wasser werden einige graue Flocken ausgeschieden und die Flüssigkeit

gibt beim Sättigen mit kohlensaurem Baryt eine Lösung, welche eine eigenthümliche, nicht näher untersuchte Substanz enthält. MULDER. — 5. Wird von *Fünffach-Chlorphosphor* in der Kälte nicht angegriffen, bei gelindem Erwärmen entsteht unter heftiger Einwirkung Chlornitrobenzoyl und Chlorphosphorsäure. BERTAGNINI. — 6. Gibt mit Hydrothionammoniak Benzaminsäure. ($C^{14}NH^5O^8 + 6HS = C^{14}NH^7O^4 + 4HO + 6S.$) ZININ. — 7. Wird beim Kochen mit schwefligsaurem Ammoniak ähnlich zersetzt wie Nitronaphtalin. PIRIA. — 8. Beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk entstehen verschiedene brenzliche Producte, welche kein Nitrobenzid enthalten. MULDER.

Verbindungen. Die Nitrobenzoesäure löst sich in 400 Th. *Wasser* von 10°, in 10 Th. kochendem.

Die Nitrobenzoesäure ist eine starke Säure und treibt mehrere andre Säuren aus ihren Salzen aus. Die *nitrobenzoesauren Salze* sind meistens in Wasser und Weingeist löslich und verpuffen beim Erhitzen.

Nitrobenzoesaures Ammoniak. — a. *Einfach.* — 100 Th. trockne Nitrobenzoesäure nehmen in der Kälte 8,04 Th. Ammoniak auf, welches 1 At. Ammoniak auf 1 At. Säure entspricht. MULDER. [Die Rechnung erfordert auf 100 Th. Säure 10,17 Th. Ammoniak. L.] — b. *Zweifach.* — Krystallisirt beim Verdunsten einer Lösung von Nitrobenzoesäure in Ammoniak in weifsen etwas glänzenden Nadeln. MULDER. 100 Th. Säure nehmen bei 100° nach MULDER 3,72 Ammoniakgas auf, welche auf 2 At. Säure 1 At. Ammoniak entsprechen soll; [die Rechnung verlangt 5,08 Th. L.].

			MULDER krystallisirt.
28 C	168	47,86	47,22
3 N	42	11,97	
13 H	13	3,76	4,11
16 O	128	36,47	
$C^{14}XH^4(NH^4)O^4 + C^{14}XH^5O^4$	351	100,00	

Liefert beim Erhitzen auf Platinblech Nitrobenzid. MULDER.

Nitrobenzoesaures Kali. — Die Lösung der Säure in Kali liefert bei dem Verdunsten je nach der Concentration kleine Krystalle oder eine seifenähnliche Masse. Schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech und zertheilt sich unter Funkensprühen in 3—4 Zoll lange schwarze wurmförmige Massen. Dabei entweicht viel Nitrobenzid. MULDER.

Nitrobenzoesaures Natron. — Durch Auflösen der Säure in Natronlauge dargestellt. Zerfliefslich und schwer krystallisirt zu erhalten. Verhält sich beim Erhitzen wie das Kalisalz. MULDER. Zerfliefst nicht an der Luft. MITSCHERLICH.

Nitrobenzoesaurer Baryt. — Wird die Säure mit Wasser und überschüssigem kohlensauren Baryt gekocht, so liefert die Lösung beim Erkalten schöne glänzende Krystalle, welche bei 100° 13,22 Proc. Wasser verlieren (4 At.).

	Krystallisirt.		MULDER.
$C^{14}NH^4O^7$	158	58,38	
BaO	76,6	28,31	28,40
4 HO	36	13,31	13,94
$C^{14}NH^4BaO^8 + 4 Aq$	270,6	100,00	

Nitrobenzoesaurer Strontian. — Wird die Säure mit Wasser und kohlensaurem Strontian gekocht und die Lösung zur Krystallisation verdampft, so schieſsen beim Erkalten federförmige, büschelförmig vereinigte Nadeln an. Glanzlos. Verliert lufttrocken bei 150° 9,52 Proc. Wasser ($2^1/_2$ At.). MULDER.

			MULDER.
2 $C^{14}NH^4O^7$	316	67,96	
2 SrO	104	22,36	19,22
5 HO	45	9,68	9,52
2 ($C^{14}NH^4SrO^8$) + 5 Aq	465	100,00	

Nitrobenzoesaurer Kalk. — Wird die Säure mit kohlensaurem Kalk in Wasser gekocht und die Lösung eingedampft, so erhält man beim Erkalten kleine weiſse, wenig glänzende Krystalle, welche zwischen 130 und 190° 9,09 Proc. Wasser verlieren (2 At.). MULDER.

	Krystallisirt.		MULDER.
$C^{14}NH^4O^7$	158	77,45	
CaO	28	13,72	14,00
2 HO	18	8,83	9,05
$C^{14}NH^4CaO^8$ + 2 Aq	204	100,00	

Schmilzt beim Erhitzen über 190°, wird schwarz, gibt Nitrobenzid und verpufft zuletzt. MULDER.

Nitrobenzoesaures Manganoxydul. — Eine Auflösung der Säure in Ammoniak mit schwefelsaurem Manganoxydul gemischt, liefert beim Verdampfen weiſse Krystalle, welche 4 At. Wasser halten, von denen 2 At. (7,16 Proc.) zwischen 40 und 70°, und der Rest zwischen 115 und 133° entweichen. Bei 115° fängt das Salz an sich gelb zu färben.

	Krystallisirt.		MULDER.
$C^{14}NH^4O^7$	158	69,03	
MnO	35,6	15,42	16,23
4 HO	36	15,55	14,78
$C^{14}NH^4MnO^8$ + 4 Aq	229,6	100,00	

Nitrobenzoesaures Zinkoxyd. — a. *Viertel.* — Zweifach-nitrobenzoesaures Ammoniak fällt in der Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd ein basisches Salz als gallertartigen Niederschlag. MULDER.

			MULDER bei 130°.
$C^{14}NH^4O^7$	158	47,92	
4 ZnO	160,8	52,08	51,8
$C^{14}NH^4OZnO^8$	318,8	100,00	

b. *Einfach.* — Die von a abfiltrirte Flüssigkeit gibt beim Verdampfen blättrige Krystalle, welche bei 140° 18,61 Proc. Wasser verlieren (5 At.). MULDER.

			MULDER.
$C^{14}NH^5O^7$	158	64,96	
ZnO	40,2	16,53	16,00
5 HO	45	18,51	18,61
$C^{14}NH^4,ZnO^8$ + 5 Aq	243,2	100,00	

Nitrobenzoesaures Bleioxyd. — a. *Basisch.* — Man fällt die wässrige Säure vorsichtig mit Bleiessig (1), oder nitrobenzoesaures Kali mit Bleizucker (2), wäscht und trocknet den weiſsen Niederschlag bei 100°.

			Mulder. (1)	Mulder. (2)
70 C	420	28,75	28,96	29,13
5 N	70	4,80		
20 H	20	1,36	1,57	1,42
6 PbO	670,8	45,92	45,41	45,52
35 O	280	19,17		
$5 C^{14}NH^4O^7,6PbO$	1460,8	100,00		

Dasselbe Salz bleibt beim Waschen von b zurück.
Beim Kochen von Nitrobenzoesäure mit Wasser und kohlensaurem Bleioxyd entweicht viel Kohlensäure und es entstehen 2 Salze, von denen das eine löslich ist, das andere schwere unlösliche Flocken bildet. Mulder.

b. *Einfach.* — Wird eine kochende gesättigte wässrige Lösung von Nitrobenzoesäure mit Bleiessig versetzt, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, so entstehen in der Flüssigkeit beim Erkalten schon bei 90° sternförmige Krystalle, welche bald die ganze Flüssigkeit erfüllen, so dass sie zu einer weifsen Masse gesteht; diese wird auf ein Filter gebracht und ausgepresst. Eine weniger concentrirte Lösung gibt beim Erkalten bestimmtere Krystalle, welche, einmal gebildet, selbst in der kochenden Flüssigkeit unlöslich sind. — Dasselbe Salz entsteht, wenn eine Lösung von a in Essigsäure in eine kochende Lösung der Säure getropft wird.

			Mulder.
14 C	84	31,13	31,35
N	14	5,19	
4 H	4	1,48	1,53
PbO	111,8	41,45	41,35
7 O	56	20,75	
$C^{14}NH^4O^7,PbO$	269,8	100,00	

Nitrobenzoesaures Eisenoxyd. — Man fällt eine kochende Lösung der Säure mit salzsaurem Eisenoxyd. Voluminoses fleischfarbenes Pulver. Selbst in kochendem Wasser unlöslich. Verliert lufttrocken bei 135° kein Wasser. Mulder.

			Mulder.
$3 C^{15}NH^4O^7$	474	84,65	
Fe^2O^3	80	15,35	15,23
$3C^{14}N^4O^7,Fe^2O^3$	554	100,00	

Nitrobenzoesaures Kupferoxyd. — Man versetzt eine heifse Lösung der Säure mit essigsaurem Kupferoxyd; beim Erkalten scheidet sich ein blaues Pulver aus, das erst bei 130° Wasser und zugleich etwas Säure verliert. Mulder.

			Mulder.
$C^{14}NH^4O^7$	158	76,40	
CuO	39,8	19,24	18,96
HO	9	4,36	5,53
$C^{14}NH^4CuO^8 + Aq$	206,8	100,00	

Nitrobenzoesaures Silberoxyd. — Man fällt eine neutrale Lösung der Säure in Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd und presst den Niederschlag aus. Beim Waschen geht er durchs Filter. Mulder. Man lässt den Niederschlag aus heifsem Wasser krystallisiren, wäscht und trocknet die Krystalle. Abel. Krystallisirt aus der wässrigen Lösung in perlglänzenden Blättchen. Mulder.

		Plantanour.		Mulder.	Abel.	List u. Limpricht.
14 C	84		30,65	30,69		
N	14		5,11	5,06		
4 H	4		1,46	1,57		
Ag	108,1	40,37	39,42	38,86	39,24	39,34
8 O	64		23,36	23,82		
$C^{14}NH^4AgO^8$	274,1		100,00	100,00		

Beim Erhitzen auf 120° verflüchtigt sich etwas Säure, das Salz wird grau und verliert immer mehr Säure; bei 250° tritt in verschlossenen Gefäfsen Explosion ein unter Bildung von Nitrobenzid und brenzlicher Producte. Mulder.

Gibt bei der trocknen Destillation viel Nitrobenzid. Mulder, Abel. Schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech und verbrennt ohne Verpuffung. Mulder.

Die Nitrobenzoesäure löst sich in *Weingeist*, Mulder, bei 20° in weniger als 1 Th. Weingeist, Mitscherlich, E. Kopp (*Compt. chim.* 1849, 149). Löst sich leicht in *Aether*.

Nitrobenzoeformester.

$$C^{16}NH^7O^8 = C^2H^3O,C^{14}XH^4O^3.$$

Chancel. *Compt. chim.* 1849, 179; auch *J. pr. Chem.* 47, 142; Ausz. *Ann. Pharm.* 72, 274.
Bertagnini. *Ann. Pharm.* 79, 269; auch *N. Ann. Chim. Phys.* 33, 473.

Bildung und Darstellung. 1. Wird durch eine kochende Lösung von Nitrobenzoesäure in Holzgeist Salzsäuregas geleitet, bis ein Theil des Holzgeists abdestillirt ist, so besteht der Rückstand aus 2 Schichten; die untere ist Benzoeformester, die obere eine Lösung desselben in Holzgeist, woraus er durch Wasser gefällt wird. Sämmtlicher Ester wird mit heifser Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt, wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Papier ausgepresst und aus Weingeist oder Aetherweingeist krystallisirt. — 2. Eine Lösung von Chlornitrobenzoyl setzt bald Krystalle von Nitrobenzoeformester ab. Bertagnini.

Kleine weifse, fast undurchsichtige, gerade rhombische Säulen. u : u = 118 bis 120°. Schmilzt bei 70°, kocht bei 279°. Riecht sehr schwach gewürzhaft und schmeckt frisch.

			Chancel.
16 C	96	53,04	52,92
N	14	7,73	7,87
7 H	7	3,86	3,93
8 O	64	35,37	35,28
$C^{16}NH^7O^8$	181	100,00	100,00

Zeigt ganz gleiche Zersetzungen wie der Vinester.

Löst sich nicht in *Wasser*, wenig in *Weingeist* oder *Aether*, etwas mehr in *Holzgeist*.

Nitrobenzoevinester.

$$C^{18}NH^9O^8 = C^4H^5O,C^{14}XH^4O^3.$$

Mitscherlich. *Lehrb* 4. Aufl. 1, 221.
E. Kopp. *Compt. rend.* 34, 615; auch *N. J. Pharm.* 11, 427.

CHANCEL. *Compt. chim.* 1849, 177; auch *J. pr. Chem.* 47, 140.
BERTAGNINI. *Ann. Pharm.* 79, 269; auch *N. Ann. Chim. Phys.* 473.
LIST u. LIMPRICHT. *Ann. Pharm.* 90, 206.

Bildung und Darstellung. 1. Man kocht eine weingeistige Lösung von Nitrobenzoesäure anhaltend mit etwas Schwefelsäure, versetzt die Flüssigkeit mit Ammoniak und fällt mit Wasser. MITSCHERLICH. — 2. Man leitet durch eine kochende weingeistige Lösung von Nitrobenzoesäure Salzsäuregas und verfährt wie bei der Darstellung des Formesters. CHANCEL, E. KOPP. — 3. Einem kalt zu erhaltenden Gemisch von 1 Th. Salpetersäure und 2 Th. Vitriolöl wird unter fortwährendem Umschütteln tropfenweis Benzoevinester zugesetzt und die Mischung allmälig in kaltes Wasser gegossen, der ausgeschiedene Ester abfiltrirt und aus Weingeist krystallisirt. LIST u. LIMPRICHT. — 4. Eine Lösung von Chlornitrobenzoyl in starkem Weingeist gibt beim Abdampfen schöne Krystalle von Nitrobenzoevinester. BERTAGNINI.

Eigenschaften. Krystallisirt ausgezeichnet in rhombischen Säulen. [*Fig.* 61. L.] u : u = 122°. CHANCEL. Schmilzt bei 70° MITSCHERLICH, bei 47° E. KOPP, bei 42° CHANCEL; kocht bei 300° MITSCHERLICH, ungefähr bei 298° CHANCEL. Riecht gewürzhaft, E. KOPP, nach Erdbeeren, CHANCEL, schmeckt frisch und etwas bitter, E. KOPP, CHANCEL.

			CHANCEL.
18 C	108	55,38	55,18
N	14	7,18	7,30
9 H	9	4,61	4,82
8 O	64	32,83	32,70
$C^{18}NH^9O^8$	195	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Zerfällt mit *Kalilauge* ziemlich leicht in Weingeist und Nitrobenzoesäure. — 2. Gibt mit Ammoniak Nitrobenzamid und Weingeist. $C^{18}NH^9O^8 + NH^3 = C^{14}N^2H^6O^6 + C^4H^6O^2$. — 3. Gibt beim Behandeln mit Hydrothionammoniak Benzaminvinester. $C^{18}NH^9O^8 + 6HS = C^{18}NH^{11}O^4 + 4HO + 6S$. CHANCEL.

Der Nitrobenzoevinester löst sich nicht in Wasser, sehr leicht besonders in heifsem *Weingeist.*

Nitrohippursäure.

$$C^{18}N^2H^8O^{10} = C^{18}XAdH^6O^6.$$

BERTAGNINI. *Compt. rend.* 31, 490; auch *N. J. Pharm.* 18, 351; *J. pr. Chem.* 51, 255. — *Ann. Pharm.* 78, 600; Ausz. *N. J. Pharm.* 20, 71.

Bildung. 1. Beim Einwirken von Salpeterschwefelsäure auf Hippursäure. — 2. Nitrobenzoesäure wird im thierischen Organismus in Nitrohippursäure verwandelt und geht als solche im Harn ab. Man kann ohne Schaden mehrere Tage hindurch täglich 6 Gramm Nitrobenzoesäure nehmen.

Darstellung. a. *Aus Hippursäure.* — Die Lösung von Hippursäure in kalter rauchender Salpetersäure wird allmälig unter Vermeidung von Erhitzung mit einem gleichen Maafs Vitriolöl gemischt; nach 2 Stunden ist die Umwandlung ohne sichtbare Einwirkung vollendet. Die Flüssigket wird unter Vermeidung von Erhitzung mit der 3fachen Menge Wasser vermischt, welches nach 12 Stunden

einen Theil der Nitrohippursäure in Nadeln absetzt ($^1/_2$ der angewandten Hippursäure); beim Versetzen der Mutterlauge mit kohlensaurem Natron bis zur beginnenden Trübung setzt sich eine neue Menge ab. Die noch gelblich gefärbte Säure wird mit kaltem Wasser gewaschen, in Kalksalz verwandelt, dieses in lauwarmer Lösung durch Salzsäure gefällt und die Säure aus Wasser umkrystallisirt. — b. *Aus Harn nach dem Genuss von Nitrobenzoesäure.* — Der sehr saure Harn bleibt, bei gelinder Wärme eingedampft, beim Zusatz von Salzsäure klar; wird die Flüssigkeit mit Aether und etwas Weingeist geschüttelt, so scheidet die ätherische Lösung bei freiwilligem Verdunsten braune Krystallwarzen aus, welche von der Mutterlauge befreit und auf einem Ziegelstein getrocknet, beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser bräunliche Nadeln geben. Diese werden 5 Minuten lang mit überschüssiger Kalkmilch gekocht, das Filtrat durch Salzsäure zersetzt und die Säure aus heifsem Wasser umkrystallisirt.

Eigenschaften. Krystallisirt beim Verdunsten der weingeistigen Lösung in seidenglänzenden Nadeln, welche zwischen 100 und 150° keinen Gewichtsverlust erleiden. Schmilzt bei 150—160° zur farblosen, beim Erkalten krystallisirenden Flüssigkeit.

			BERTAGNINI. nach a.	nach b.
18 C	108	48,21	48,31	48,27
2 N	28	12,50	12,42	12,77
8 H	8	3,57	3,66	3,59
10 O	80	35,72	35,61	35,37
$C^{18}N^2H^8O^{10}$	224	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Färbt sich über 180° röthlich und erstarrt nicht mehr krystallisch; die Lösung in heifsem Wasser liefert beim Erkalten noch Krystalle von scheinbar unveränderter Säure. Bei allmäligem noch stärkerem Erhitzen entweichen stechende, zum Husten reizende, krystallisch sublimirende Dämpfe von Nitrobenzoesäure; bei raschem stärkern Erhitzen tritt auch Geruch nach Zimmtöl auf. — 2. Wird beim Kochen mit der fünffachen Menge concentrirter Salzsäure anfangs nicht angegriffen, ist aber nach 1 Stunde in Nitrobenzoesäure und Leimsüfs zersetzt. — 3. Wird durch die Lösung in concentrirter Salpetersäure Stickoxydgas geleitet, so tritt reichliche Gasentwicklung ein; wird, wenn sich auch beim Erwärmen kein Gas mehr entwickelt, die Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt, eingedampft, mit Kupfervitriollösung gefällt und der Niederschlag durch Hydrothion zersetzt, so erhält man eine von der Nitrohippursäure verschiedene Säure, welche wohl Benzoglycolsäure ist. — 4. Die Nitrobenzoesäure löst sich in kaltem Vitriolöl unzersetzt; in gelinder Wärme wird die farblose Lösung röthlich und gibt dann bei Zusatz von Wasser Nitrobenzoesäure; bei stärkerem Erhitzen bräunt sie sich, indem sich Nitrobenzoesäure verflüchtigt. — 5. Wird beim Erwärmen mit starker Kalilauge sogleich gelbbraun, entwickelt Ammoniak, wird bei stärkerer Hitze purpurroth und entwickelt Wasserstoff. — 6. Entwickelt beim Erhitzen mit Kalk reichlich Ammoniak und ein röthliches, in Wasser niedersinkendes, nach Zimmtöl riechendes Oel, aus welchem sich kein Anilin darstellen lässt. — 7. Hydrothion wirkt nicht auf die wässrige

Säure, färbt aber die mit Ammoniak übersättigte rothgelb, worauf beim Uebersättigen der Flüssigkeit mit Schwefelsäure viel Schwefel ausgeschieden wird. Vielleicht entsteht hierbei Benzaminsäure.

Verbindungen. Die Säure löst sich etwas leichter in kaltem Wasser als Hippursäure, etwa in 271 Th. Wasser von 23°; Spuren von Unreinigkeiten vermehren die Löslichkeit. Löst sich leicht in siedendem Wasser, die Lösung wird beim Erkalten milchig und scheidet krystallisirende Oeltropfen aus. Löst sich leicht in phosphorsaures Natron haltendem Wasser.

Die *nitrohippursauren Salze* krystallisiren meistens in Nadeln und sind meistens in Wasser und auch in Weingeist löslich. Die der Alkalien verpuffen beim Erhitzen und verbreiten den Geruch nach Zimmtöl; die Metallsalze liefern beim Erhitzen viel nach Zimmtöl riechendes Oel.

Nitrohippursaures Ammoniak. — Die Auflösung der Säure in Ammoniak wird beim Abdampfen rasch sauer und lässt einen in Wasser und Weingeist leicht löslichen Rückstand.

Nitrohippursaures Kali. — Die heifse concentrirte wässrige Lösung der Säure wird mit kohlensaurem Kali neutralisirt, im Wasserbade verdampft und der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, welcher beim Verdunsten das Salz in krystallischen Rinden lässt. Wird aus kochendem Weingeist in deutlichen Krystallen erhalten. Reagirt alkalisch. Löst sich leicht in Wasser, in schwachem Weingeist, wenig in starkem Weingeist.

Nitrohippursaures Natron. — Wie das Kalizalz dargestellt. Die etwas gefärbten Rinden werden mit kaltem starken Weingeist gewaschen. Krystallisirt aus heifsem Weingeist in Nadeln. Reagirt alkalisch, löst sich sehr leicht in Wasser, in Weingeist weniger leicht als das Kalisalz.

Nitrohippursaurer Baryt. — Wird die Säure mit Barytwasser gekocht und der überschüssige Baryt durch Kohlensäure ausgefällt, so krystallisirt das Salz beim Erkalten in Nadeln.

Nitrohippursaurer Kalk. — Die Säure wird mit Kalkmilch etwas gekocht, heifs filtrirt und durch das Filtrat Kohlensäure geleitet; die Lösung liefert beim Erkalten weifse Nadeln, die auf Lackmus nicht reagiren. Verliert bei 100 bis 110° 10,64 Proc. Wasser (3 At.).

			Bertagnini.
$C^{15}N^2H^7O^9$	215	79,63	
CaO	28	10,37	11,51
3 HO	27	10,00	10,64
$C^{18}N^2H^7CaO^{10} + 3$ Aq	270	100,00	

Nitrohippursaure Bittererde. — Wird *Magnesia alba* in heifser concentrirter wässriger Säure gelöst, so gibt die Lösung eine weifse krystallische, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Masse.

Nitrohippursaures Zinkoxyd. — Eine ziemlich concentrirte wässrige Lösung von nitrohippursaurem Kalk lauwarm mit Chlorzink gemischt, füllt sich nach einiger Zeit mit Nadeln, welche aus kochendem Wasser umzukrystallisiren sind. Verliert zwischen 100 und 110° 17,85 Proc. Wasser (6 At.). Löst sich wenig in kaltem Wasser und Weingeist, mehr in heifsem. Bertagnini.

Nitrohippursaures Bleioxyd. — Die wässrige Lösung des Kalksalzes gibt mit salpetersaurem Bleioxyd einen weifsen, schweren, sogleich krystallisirenden Niederschlag. Das in der Kälte gefällte Salz verliert bei 100° 12,30 Proc. Wasser (5 At), das in der Hitze gefällte ist wasserfrei und sehr hygroskopisch. BERTAGNINI.

	Bei 100°.		BERTAGNINI.
18 C	108	33,04	33,12
2 N	28	8,58	8,91
7 H	7	2,19	2,45
Pb	103,8	31,76	31,31
10 O	80	24,43	24,21
$C^{18}N^2H^7PbO^{10}$	326,8	100,00	100,00

Nitrohippursaures Eisenoxyd. — Durch doppelte Zersetzung erhalten. Gelbe, in kochendem Wasser lösliche Flocken.

Nitrohippursaures Kupferoxyd. — Concentrirte wässrige Lösungen geben mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen starken hellblauen Niederschlag, verdünnte Lösungen gestehen nach einiger Zeit krystallisch. Durch Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystalliren aus heifsem zu reinigen.

			BERTAGNINI.
$C^{18}N^2H^7O^9$	215	84,18	
CuO	39,8	15,82	15,55
$C^{18}N^2H^7CuO^{10}$	254,8	100,00	

Aus der blassgrünen weingeistigen Lösung krystallisiren blassblaue seidenglänzende zarte Nadeln, welche zwischen 100 und 110° 14,93 Proc. Wasser verlieren (5 At.).

Nitrohippursaures Silberoxyd. — Die Lösung des Kalksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd gemischt, gibt allmälig Krystalle oder bei grofser Concentration sogleich einen käsigen, bald krystallisch werdenden Niederschlag. Feine Nadeln, die sich feucht im Lichte schnell zersetzen, trocken unverändert bleiben. Löst sich leicht in heifsem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Wasser und Weingeist.

			BERTAGNINI.
18 C	108	32,62	32,39
2 N	28	8,45	8,73
7 H	7	2,11	2,27
Ag	108,1	32,65	32,76
10 O	80	24,17	23,85
$C^{18}N^2H^7AgO^{10}$	331,1	100,00	100,00

Die Nitrohippursäure löst sich leicht in *Weingeist* und in *Aether.*

Nitrobenzoesaure Bibromcarbolsäure.
$C^{26}NBr^2H^7O^8 = C^{12}Br^2H^3O,C^{13}XH^4O^3$.

LIST u. LIMPRICHT. *Ann. Pharm.* 90, 203.

Nitrobenzoesaures Bibromphänyloxyd.

Scheidet sich beim allmäligen Eintragen von fein gepulverter benzoesaurer Bibromcarbolsäure in kalt erhaltene Salpeterschwefelsäure harzartig aus; aus der Flüssigkeit wird durch Wasser kaum noch etwas gefällt. Krystallisirt beim Erkalten der heifsen weingeistigen Lösung in kleinen warzenförmig vereinigten Nadeln; aus concentrirten Lösungen scheidet es sich ölförmig ab.

Schmilzt zwischen 90 und 100° und stimmt sonst in den äufseren Eigenschaften mit der binitrocarbolsauren Binitrocarbolsäure überein.

			List u. Limpricht.
26 C	156	38,90	40,41
N	14	3,49	
2 Br	160	39,90	41,16
7 H	7	1,74	2,04
8 O	64	15,97	
$C^{26}NBr^{2}H^{7}O^{8}$	401	100,00	

Die von List u. Limpricht zur Darstellung der analysirten Substanz verwendete benzoesaure Bibromcarbolsäure war nicht ganz rein.

Gibt mit weingeistigem Kali nitrobenzoesaures und bibromcarbolsaures Kali.

Unlöslich in *Wasser*, schwer löslich in heifsem *Weingeist*.

Nitrobenzoesaure Binitrocarbolsäure.

$$C^{26}N^{3}H^{7}O^{16} = C^{12}X^{2}H^{3}O,C^{14}XH^{4}O^{3}.$$

List u. Limpricht. *Ann. Pharm.* 90, 200.

Nitrobenzoesaures Binitrophänyloxyd.

Bildung und Darstellung. Wird fein gepulverte benzoesaure Carbolsäure in ein möglichst kalt erhaltenes Gemisch von 1 Th. Salpetersäure und 2 Th. Vitriolöl allmälig eingetragen, so löst es sich ohne Entwicklung rother Dämpfe auf und bei einem grofsen Ueberschuss des Säuregemisches bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar, scheidet aber beim allmäligen Eingiefsen in kaltes Wasser einen gelblichen voluminosen Niederschlag aus. Wird eine gröfsere Menge benzoesaure Carbolsäure in das Säuregemisch eingetragen, so erfüllt sich plötzlich die Flüssigkeit mit kleinen Krystallen; werden diese auf einem mit Asbest verstopften Trichter abfiltrirt, so gibt das Filtrat beim Vermischen mit Wasser noch einen ähnlichen Niederschlag. Die Krystalle oder die durch Wasser ausgeschiedene Masse wird mit Wasser, so lange dieses noch Säure aufnimmt und darauf mit Weingeist gewaschen.

Eigenschaften. Weifses, geruchloses, mehr oder weniger krystallisches Pulver. Wird beim Erwärmen gelb, schmilzt bei 150° und erstarrt zum gelben durchsichtigen Glase, das erst nach längerer Zeit, schneller beim Erwärmen oder Berühren mit einem scharfen Gegenstande undurchsichtig wird. Lässt sich im Luftstrome sublimiren, ohne zuvor zu sieden.

			List u. Limpricht.
26 C	156	46,84	47,61
3 N	42	12,61	
7 H	7	2,10	2,67
16 O	128	38,45	
$C^{16}N^{3}H^{7}O^{16}$	323	100,00	

Der analysirten Substanz war wahrscheinlich etwas einer nur 2 At. NO^4 haltenden Verbindung beigemengt, durch welche der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt erhöht wurde.

Zersetzungen. 1. Verbrennt auf Platinblech mit rufsender Flamme, wenig leicht verbrennende Kohle lassend. Zieht sich beim Erhitzen in der Röhre an den Wänden hinauf und verpufft. — 2. Gibt beim

Erwärmen mit Vitriolöl Nitrobenzoesäure und Binitrocarbolsäure. — 3. Gibt mit weingeistigem Kali nitrobenzoesaures und binitrocarbolsaures Kali. — 4. Löst sich in Hydrothionammoniak mit tief rother Farbe. Beim Verdampfen der Lösung im Wasserbade bleibt eine dunkelviolette harzartige Masse, die sich in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure mit dunkler Purpurfarbe löst, während Schwefel zurückbleibt. Die salzsaure Lösung im Wasserbade verdampft, lässt tief blaue warzenförmige Krystalle, die sich in Wasser mit gelber Farbe lösen, ein indigblaues Pulver lassend. Wird die schwefelsaure Lösung mit überschüssigem oxalsauren Baryt oder die salzsaure Lösung mit oxalsaurem Silberoxyd gekocht, so gibt die Lösung braungelbe nadelförmige Krystalle, die durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser weniger gefärbt erhalten werden.

Schwefelnitrobenzen.

$C^{14}NH^5O^4S^2 = C^{14}XH^5,S^2$.

Bertagnini. *N. Ann. Chim. Phys.* 33, 473; *Ann. Pharm.* 79, 259.

Hydrure de benzoile nitrosulfuré.

Wird Hydrothion durch eine weingeistige Lösung von Nitrobittermandelöl geleitet, so scheidet sich ein weifsliches Pulver aus, welches mit lauwarmem Weingeist digerirt, gewaschen und an der Luft getrocknet wird.

Graulichweifses leichtes Pulver. Schmilzt in kochendem Wasser zu undurchsichtigen Tropfen. Geruchlos in der Kälte, ertheilt den Fingern beim Reiben widrigen, lange haftenden Geruch. Beim Kochen mit Wasser riechen die Dämpfe knoblauchartig.

			Bertagnini.
14 C	84	50,29	49,96
N	14	8,38	8,50
5 H	5	2,99	3,37
2 S	32	19,17	19,45
4 O	32	19,17	18,72
$C^{14}NH^5S^2$	167	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Wird bei schwachem Erwärmen mit gewöhnlicher *Salpetersäure* zu einer halbgeschmolzenen aufgeblähten Masse, welche reichlich salpetrige Dämpfe entwickelt und sich bald völlig löst, indem sich Schwefelsäure und Nitrobittermandelöl oder Nitrobenzoesäure bilden. Mit rother rauchender Salpetersäure tritt starke Erhitzung ein, die sich bei gröfseren Mengen bis zur Explosion steigert; beim Erkalten der Lösung werden Tropfen von Bittermandelöl ausgeschieden, gemengt mit wenig einer gelben Materie. — 2. Wird Ammoniak über Schwefelnitrobenzen geleitet, so entweicht schon in der Kälte viel Hydrothion, indem Trinitrohydrobenzamid entstehen wird; ebenso verhält sich wässriges oder weingeistiges Ammoniak.

Das Schwefelnitrobenzen löst sich nicht in Wasser. — Löst sich ohne Schwärzung in warmem *Vitriolöl* und wird durch Wasser wieder ausgeschieden. Löst sich nicht in Weingeist, ballt aber beim Kochen mit Weingeist zusammen. Löst sich nicht in *Aether*, wird aber darin durchscheinend und zähe.

Nitrokern $C^{14}X^2H^4$.

Binitrobenzoesäure.

$C^{14}N^2H^4O^{12} = C^{14}X^2H^4,O^4$.

CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 25, 30; auch *J. pr. Chem.* 46, 341; *Ann. Pharm.* 69, 241.

Man erwärmt ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Vitriolöl auf 50 — 60° und trägt geschmolzene Benzoesäure in kleinen Stücken ein; sogleich entwickelt sich etwas Gas, indem die Benzoesäure gelöst wird. Nach völliger Lösung der Benzoesäure erwärmt man gelinde ungefähr 1 Stunde lang; wenn die Flüssigkeit anfängt sich zu trüben, wird sie abgekühlt und mit Wasser gemischt, die ausgeschiedenen gelblichen Flocken mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt, zwischen Papier gepresst und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. War nicht lange genug mit Salpeterschwefelsäure erhitzt, so muss das Product nochmals damit gekocht werden.

Bildet bei raschem Erkalten der weingeistigen Lösung spiegelnde Blättchen, beim freiwilligen Verdunsten der verdünnten weingeistigen Lösung kurze sehr glänzende Säulen. Schmilzt bei gelinder Wärme. Sublimirt bei behutsamem Erhitzen unzersetzt in zarten Nadeln.

			CAHOURS.
14 C	84	39,56	39,52
2 N	28	13,34	15,37
4 H	4	1,88	2,02
12 O	96	45,22	45,10
$C^{14}N^2H^4O^{12}$	212	100,00	100,00

Löst sich in kaltem Wasser nur sehr wenig, reichlicher in kochendem. Die Lösung gibt beim Erkalten zarte Nadeln. — Löst sich in schwach erwärmtem Vitriolöl unzersetzt; bei stärkerem Erhitzen tritt Zersetzung ein. — Löst sich reichlich in heifser Salpetersäure und scheidet sich beim Erkalten in harten glänzenden Krytallen aus.

Binitrobenzoesaures Ammoniak. — Die Lösung der Säure in wässrigem Ammoniak gibt beim Verdunsten zarte, nach dem Trocknen seidenglänzende Nadeln. In Wasser, besonders heifsem, leicht löslich.

			CAHOURS.
14 C	84	36,68	36,55
3 N	42	18,34	18,52
7 H	7	3,06	3,14
12 O	96	41,92	41,79
$C^{14}X^2H^3(NH^4)O^4$	229	100,00	100,00

Binitrobenzoesaures Kali und *-Natron* verhalten sich wie das Ammoniaksalz.

Binitrobenzoesaures Bleioxyd, durch doppelte Zersetzung erhalten, ist in Wasser wenig löslich.

Binitrobenzoesaures Silberoxyd, aus dem Ammoniaksalz durch doppelte Zersetzung erhalten.

			CAHOURS.
$C^{14}N^2H^3O^{12}$	211	66,13	
Ag	108,1	33,87	33,75
$C^{14}X^2H^3AgO^4$	319,1	100,00	

Die Binitrobenzoesäure löst sich ziemlich leicht in kaltem, leicht in heifsem *Weingeist* und *Aether*.

Anhang zu Binitrobenzoesäure.

Aloetinsäure. $C^{14}X^2H^4O^4$?

E. SCHUNCK. *Ann. Pharm.* 39, 24; 65, 235.
G. J. MULDER. *Scheik* 5, 173. *J. pr Chem.* 48, 39.

Bildung. Bei längerer Einwirkung von Salpetersäure auf Aloe, neben Chrysamminsäure.

Darstellung. 1. Die bei der Behandlung von Aloe mit Salpetersäure erhaltene rohe Chrysamminsäure (VI, 8) wird mit Wasser gewaschen und mit Weingeist gekocht, welcher Aloetinsäure auflöst, die meiste Chrysamminsäure zurücklassend. Beim Erkalten scheidet sich die Chrysamminsäure aus; die abfiltrirte Flüssigkeit gibt beim Eindampfen Aloetinsäure noch mit etwas Chrysamminsäure verunreinigt, welche sich nach dem Auflösen in kochendem Weingeist beim Erkalten ausscheidet. Aus der zurückbleibenden Lösung krystallisirt beim Eindampfen reine Aloetinsäure. (In der Mutterlauge bleibt Aloeresinsäure.)

2. Die rohe Chrysamminsäure wird mit kohlensaurem Kali gekocht und die von dem beim Erkalten ausgeschiedenen chrysamminsauren Kali abfiltrirte Flüssigkeit mit Chlorbaryum versetzt; die vom gefällten aloeresinsauren Baryt (aloeresinsaurem und chrysatrinsauren Baryt, MULDER) abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salpetersäure versetzt, welche die Aloetinsäure ausscheidet. SCHUNCK.

Eigenschaften. Pomeranzengelbes Krystallpulver. MULDER. Gelbes amorphes Pulver. SCHUNCK. Schmeckt bitter. Röthet stark Lackmus.

		Berechnung nach SCHUNCK.	Gefunden.
16 C	96	41,32	40,75
2 N	28	12,19	11,59
4 H	4	1,71	1,73
13 O	104	44,78	45,93
$C^{16}N^2H^4O^{13}$	232	100,00	100,00

		Berechnung nach MULDER.	Gefunden.				Mittel v. SCHUNCK u. MULDER.
14 C	84	41,4	41,53	14 C	84	39,6	41,18
2 N	28	13,8	14,47	2 M	28	13,2	13,03
3 H	3	1,5	1,53	4 H	4	1,8	1,66
11 O	88	43,3	42,17	12 O	96	45 4	44,20
$C^{14}N^2H^3O^{11}$	203	100,0	100,00	$C^{14}N^2H^4O^{12}$	212	100,0	100,00

LAURENT (*Compt. chim.* 1850, 165) gibt der Aloetinsäure die Formel $C^{46}X^2H^4O^4$, welche 42,86 Proc. C. verlangt.

Zersetzungen. Wird durch Behandlung mit starker Salpetersäure unter Entwicklung von Untersalpetersäure völlig in Chrysamminsäure übergeführt, ohne Bildung von Oxalsäure oder Pikrinsäure. SCHUNCK. ($C^{14}N^2H^4O^{12} + 2NO^5 = C^{14}N^2H^2O^{12} + 2HO + 2NO^4$). Wird durch Einfach-Chlorzinn in Hydroaloetinsäure verwandelt. MULDER. Leitet man trocknes Ammoniakgas über die Säure, so erfolgt selbst bei 0° Entzündung, Entwicklung von viel Gas und Bildung einer kohligen Substanz. MULDER.

Verbindungen. Die Aloetinsäure löst sich wenig in kaltem Wasser, leichter in kochendem. MULDER.

Die aloetinsauren Salze sind gröfstentheils in Wasser leicht löslich.

Aloetinsaures Kali. Kleine glänzende Nadeln. Löst sich mit blutrother Farbe in Wasser; bei langsamem Verdunsten der Lösung bildet es lange rubinrothe glänzende Krystalle. SCHUNCK.

Aloetinsaurer Baryt. Durch Erwärmen von wässriger Aloetinsäure mit essigsaurem Baryt erhalten. Braunrothes, fast unlösliches Pulver. MULDER.

			MULDER.
BaO	76,6	27,39	27,30
14 C	84	30,04	30,77
2 N	28	10,01	9,84
3 H	3	1,07	1,09
11 O	88	31,49	31,00
$C^{14}N^2H^3BaO^{12}$	279,6	100,00	100,00

Aloetinsaures Bleioxyd. Beim Vermischen einer Auflösung von aloetinsaurem Baryt in viel Wasser mit Bleizuckerlösung erhält man ein dunkelrothes, in Wasser unlösliches Pulver. MULDER.

			MULDER.
$C^{14}N^2H^3O^{11}$	203	47,6	
2 PbO	223,6	52,4	54,5
$C^{14}N^2H^3PbO^{12} + PbO$	426,6	100,0	

Aloetinamid.

$$C^{14}N^3H^5O^{10} = C^{14}H^3AdX^2,O^2.$$

MULDER. *Scheik.* 5, 178. Ausz. *J. pr. Chem.* 48, 9.

Bildung. Bei der Einwirkung von verdünntem Ammoniakgas auf Aloetinsäure. — Aloetinsäure löst sich in wässrigem Ammoniak mit schön violetter Farbe.

Darstellung. Man leitet stark mit atmosphärischer Luft verdünntes Ammoniakgas über trockne Aloetinsäure; die Säure färbt sich schön dunkelviolett und verliert Wasser.

Eigenschaften. Ist viel dunkler gefärbt und leichter löslich als Chrysamminamid.

			MULDER.
14 C	84	39,81	39,16
3 N	42	19,90	20,58
5 H	5	2,37	2,54
10 O	80	37,92	37,92
$C^{14}N^3H^5O^{10}$	211	100,00	100,00

Zersetzungen. Wird durch Salpetersäure sogleich in salpetersaures Ammoniak und Aloetinsäure verwandelt. Gibt beim Erwärmen mit Salzsäure Salmiak und Aloetinsäure. Die so erhaltene Aloetinsäure ist grün.

Binitrobenzoevinester.

$$C^{18}N^2H^8O^{12} = C^4H^5O,C^{14}X^2O^3,O^3.$$

CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 25, 30; *J. pr. Chem.* 46, 341; *Ann. Pharm.* 69, 241.

Wird heifser absoluter Weingeist mit Binitrobenzoesäure gesättigt, so scheidet sich ein Oel aus, das beim Erkalten erstarrt, und von welchem durch Wasser noch mehr ausgefällt wird. Dieses wird mit ammoniakalischem Wasser gewaschen und aus heifsem Weingeist krystallisirt.

Lange, zarte, sehr glänzende, kaum merklich gelb gefärbte Nadeln.

			CAHOURS.
18 C	108	45,00	44,74
2 N	28	11,67	11,58
8 H	8	3,33	3,44
12 O	96	40,00	40,24
$C^{18}N^2H^8O^{12}$	240	100,00	100,00

Wird durch starke Kalilauge, besonders in der Wärme, schnell in Weingeist und Binitrobenzoesäure zersetzt.

Sauerstoffnitrokern $C^{14}XH^4O$.

Nitrobenzoesäure-Anhydrid.

$$C^{14}XH^4O^7 = C^{14}XH^4O,O^2.$$

GERHARDT. *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 321; *Ann. Pharm.* 87, 158.

Wasserfreie Nitrobenzoesäure.

Man erwärmt 8 Th. getrocknetes nitrobenzoesaures Natron mit 1 Th. Chlorphosphorsäure auf 150°, bis der Geruch nach Chlornitrobenzoyl verschwunden ist. Nach dem Waschen mit kaltem Wasser bleibt eine weifse, in kochendem Weingeist oder Aether fast unlösliche Masse, die weniger leicht schmilzt als Nitrobenzoesäure, aber beim Waschen schnell in diese übergeht.

Benzoe-Nitrobenzoesäure-Anhydrid.

$$C^{28}NH^9O^{10} = C^{14}XH^4O^3,C^{14}H^5O^3.$$

Wasserfreie Benzoesäure-Nitrobenzoesäure.

Man erwärmt gelinde 5 Th. Chlorbenzoyl und 7 Th. trocknes nitrobenzoesaures Natron. Das in der Wärme syrupartige, beim Erkalten erstarrende Product wird mit etwas Wasser erwärmt, mit kohlensaurem Natron gewaschen, in heifsem Weingeist gelöst, woraus sich das Anhydrid beim Erkalten krystallisch ausscheidet. Beständiger als das Nitrobenzoesäure-Anhydrid. GERHARDT.

Chlornitrokern $C^{14}ClXH^4$.

Chlornitrobenzoyl.

$$C^{14}ClNH^4O^6 = C^{14}ClXH^4,O^2.$$

CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 23, 339. Auch *J. pr. Chem.* 45, 138.
BERTAGNINI. *N. Ann. Chim. Phys.* 33, 465. Auch *Ann. Pharm.* 79, 259.

Chlorure de benzoile nitrique.

Bildung und Darstellung. 1. Nitrobittermandelöl wird durch Chlorgas im Sonnenlicht schnell in Chlornitrobenzoyl verwandelt. BERTAGNINI. 2. Beim gelinden Erwärmen von Nitrobenzoesäure mit Fünffach-Chlorphosphor findet heftige Einwirkung statt, indem eine gelbliche Flüssigkeit in die Vorlage übergeht. Der Siedpunct dieses Destillats steigt von 108°, wo Chlorphosphorsäure abdestillirt bis auf 270°. Das zuletzt Uebergegangene wird mit kaltem Wasser gewaschen, durch Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. CAHOURS.

Eigenschaften. Gelbliche, leicht bewegliche Flüssigkeit. Schwerer als Wasser. Kocht bei 265 — 268°. CAHNURS. Riecht wie Chlorbenzoyl. BERTAGNINI.

			CAHOURS.
14 C	84	45,25	45,06
N	14	7,63	7,39
4 H	4	2,15	2,34
Cl	35,4	19,08	18,40
6 O	48	25,89	26,81
$C^{14}NH^4ClO^6$	185,4	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Löst sich nicht in Wasser. Wird in feuchter Luft oder mit Wasser allmälig zu Nitrobenzoesäure. — 2. Wird beim Erhitzen mit *Kali* schnell zersetzt und gibt nitrobenzoesaures Kali und Chlorkalium. — 3. Gibt mit *Ammoniakgas* unter Wärmeentwicklung eine weifse Krystallmasse von den Eigenschaften des Nitrobenzamids. Cahours, Bertagnini. Dasselbe scheint mit wässrigem Ammoniak zu entstehen. Bertagnini. — 4. Gibt mit *Holzgeist* unter Wärmeentwicklung eine Lösung, welche bald Krystalle von Nitrobenzoeformester absetzt. Bertagnini. — 5. Löst sich in starkem *Weingeist* unter Wärmeentwicklung; die Lösung gibt beim Abdampfen aufser Salzsäure schöne Krystalle von Nitrobenzoevinester. Bertagnini. — 6. Entwickelt mit *Anilin* heftig Salzsäuregas und gibt eine feste Masse, welche aus Weingeist in glänzenden Nadeln krystallisirt und ohne Zweifel Nitrobenzanilid ist. Bertagnini.

Löst sich in *Aether* auch im Sieden unverändert und bleibt beim Verdunsten in Tropfen zurück.

Amidkern $C^{14}AdH^5$.

Benzamid.

$$C^{14}NH^7O^2 = C^{14}AdH^5,O^2.$$

Wöhler u. Liebig (1832). *Ann. Pharm.* 3, 268. Auch *Pogg.* 26, 465.
Winkler. *Repert.* 48, 206.
Fehling. *Ann. Pharm.* 28, 48.
Schwarz. *Ann. Pharm.* 75, 195.
Laurent. *Rev. scientif.* 16, 391.
Dessaignes. *N. Ann. Chim. Phys.* 34, 146; auch *Ann. Pharm.* 82, 234. Auch *J. pr. Chem.* 55, 432.
Gerhardt u. Chiozza. *Gerh. traité* 3, 268.

Bildung. 1. Beim Erhitzen von Benzoesäureanhydrid mit Ammoniak. Gerhardt. (VI, 74.) — 2. Beim Einwirken von Ammoniak auf Brom-, Chlor- oder Cyanbenzoyl. Wöhler u. Liebig. Beim Einwirken von Chlorbenzoyl auf kohlensaures Ammoniak. Gerhardt. — 3. Benzoevinester in Berührung mit wässrigem Ammoniak gibt Benzamid langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak in einer verschlossenen Röhre auf 100°. Dumas (*Compt. rend.* 25, 734). — 4. Beim Kochen von Hippursäure mit Bleihyperoxyd und Wasser. Fehling.

Darstellung. 1. Chlorbenzoyl absorbirt trocknes Ammoniakgas unter sehr starker Erhitzung und verwandelt sich in eine weifse feste Masse von Salmiak und Benzamid. Diese muss wiederholt zerdrückt werden, damit im Innern kein Chlorbenzoyl der Einwirkung des Ammoniaks entgeht. Der Salmiak wird durch kaltes Wasser ausgezogen und das Benzamid aus kochendem Wasser krystallisirt. Unter gewissen Umständen, wahrscheinlich wenn das Chlorbenzoyl Chlor im Ueberschuss enthielt, bildet sich beim Sättigen mit Ammoniak ein ölartiger Körper von aromatischem Bittermandelgeruch, welcher dem Benzamid die Eigenschaft ertheilt, beim Erwärmen mit Wasser vor dem Auflösen zum Oel zu schmelzen und aus der Auflösung sich wieder in Oeltropfen abzusetzen, die erst nach einiger Zeit erstarren. — Leitet man nicht genug Ammoniak in das Chlorbenzoyl, so wird

beim Behandeln mit Wasser das Benzamid durch die aus dem unzersetzten Chlorbenzoyl entstehende Salzsäure zersetzt WÖHLER u. LIEBIG. — 2. Beim Vermischen einer weingeistigen Lösung von Chlorbenzoyl mit wässrigem Ammoniak entsteht ziemlich rasch ein reichlicher krystallischer Niederschlag von Benzamid, welcher durch Auspressen und wiederholtes Krystallisiren gereinigt wird. LAURENT. — 3. Man reibt Chlorbenzoyl mit überschüssigem käuflichen kohlensauren Ammoniak zusammen, erwärmt gelinde, wäscht die Masse mit kaltem Wasser und krystallisirt das rückständige Benzamid aus kochendem Wasser oder Weingeist. GERHARDT.

4. Man destillirt Bittermandelwasser mit Salzsäure, versetzt das Destillat mit starker Salzsäure und lässt im Wasserbade verdampfen; der Rückstand ist ein dickes Oel, welches beim Erkalten zu einer weichen krystallischen Masse gesteht Diese, mit kaltem Aether ausgezogen und mehrmals gewaschen, lässt einen grauweifsen Rückstand, welcher durch Krystallisiren aus heifsem Weingeist rein erhalten wird. — Auch aus dem Rückstand von der Destillation des Bittermandelwassers mit Salzsäure lässt sich Benzamid darstellen. WINCKLER.

5. Man kocht Hippursäure mit Bleihyperoxyd und Wasser und zersetzt das sich bildende hippursaure Bleioxyd von Zeit zu Zeit durch verdünnte Schwefelsäure, einen Ueberschuss vermeidend. Wenn sich keine Kohlensäure mehr entwickelt und der noch vorhandene Ueberschuss von Bleihyperoxyd unverändert bleibt, wird heifs filtrirt, die von der beim Erkalten etwa auskrystallisirten Hippursäure abgegossene Flüssigkeit eingedampft, der weifse krümliche Rückstand in Wasser gelöst und von etwaigem Hipparaffin abfiltrirt; das Filtrat gibt beim Erkalten und beim weiteren Abdampfen undeutliche Krystalle von Benzamid. FEHLING, SCHWARZ.

Eigenschaften. Beim langsamen Erkalten der heifsen wässrigen Lösung von Benzamid gesteht die ganze Flüssigkeit zu einer weifsen, aus feinen seidenglänzenden Nadeln bestehenden Masse. Nach einem oder mehreren Tagen entstehen dann einzelne Höhlungen, in deren Mitte sich ein oder mehrere grofse Krystalle befinden, in welche sich die seidenglänzende Modification verwandelt hat. Diese Umwandlung setzt sich allmälig durch die ganze Masse fort. — Bei raschem Erkalten der kochenden Lösung scheidet sich das Benzamid in perlglänzenden Blättchen aus. WÖHLER u. LIEBIG. — Die schönsten Krystalle erhält man aus der Lösung in schwachem Ammoniak oder Kali; diese erstarrt bei hinreichender Concentration beim Erkalten zu einer aus feinen Nadeln bestehenden Masse, welche sich allmälig in grofse glänzende Krystalle umwandelt. Aus der wässrigen Lösung erhält man nur letztere. SCHWARZ. — Stark perlglänzende, durchsichtige, gerade, rhombische Säulen, deren schiefe Seitenkanten durch eine Fläche abgestumpft sind, mit welcher der Blätterdurchgang parallel geht und auf welcher die Zuschärfungen gerade aufgesetzt sind. WÖHLER u. LIEBIG. Grofse schiefe rectanguläre Tafeln. *Fig.* 92. i : t = 103° 30′; t : m = 117°; t ist rectangulär und vorherrschend, i und m sind sehr schmal. LAURENT. Geruchlos. Schmilzt bei 115° (bei 100°, SCHWARZ) zur wasserhellen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zur grofsblätterigen krystallischen Masse erstarrt, in welcher sich häufig Höhlungen mit ausgebildeten Krystallen finden. WÖHLER u. LIEBIG. — Verdampft nahe über dem Schmelzpunkt.

SCHWARZ. Lässt sich unverändert destilliren; die Dämpfe riechen schwach bittermandelartig. WÖHLER u. LIEBIG. Beim Destilliren bräunt sich der Inhalt der Retorte. SCHWARZ. — Schmeckt schwach bitterlich aromatisch. SCHWARZ.

			WÖHLER u. LIEBIG.	FEHLING.	SCHWARZ.
14 C	84	69,42	68,92	68,75	69,19
N	14	11,56	11,56	11,02	11,21
7 H	7	5,78	5,79	5,80	6,06
2 O	16	13,24	13,73	14,43	13,54
$C^{14}NH^7O^2$	121	100,00	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Das Benzamid ist leicht entzündlich und verbrennt mit rufsender Flamme. — 2. Die Dämpfe durch ein enges glühendes Rohr geleitet, gehen zum gröfsten Theil unzersetzt über, es setzt sich keine Kohle ab, aber dem übergehenden Benzamid ist ein eigenthümliches Oel beigemengt, welches leichter als Wasser und daraus unlöslich ist, süfslich aromatisch riecht und sehr süfs schmeckt, mit heller Flamme verbrennt und von Säuren, Alkalien und Kalium nicht zersetzt wird. WÖHLER u. LIEBIG. — Die Dämpfe von Benzamid durch eine mit Bimstein gefüllte Röhre geleitet, geben bei geringer Hitze Wasserstoffgas, Stickgas, Kohlenoxydgas und Benzin. BARRESWILL u. BOUDAULT (*N. J. Pharm* 5, 268). — 3. In starken *Säuren* löst sich das Benzamid beim Kochen auf, aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten Benzoesäure und die Flüssigkeit hält das Ammoniaksalz der angewendeten Säure. — 4. Beim Einwirken von Fünffach-Chlorphosphor auf Benzamid entsteht Benzonitril ($C^{14}NH^7O^2 + PCl^5 = C^{14}NH^5 + PCl^3O^2 + 2HCl$). CAHOURS (*Compt. rend.* 25, 725). — 5. Entwickelt mit wässrigem *Kali* erst beim Kochen Ammoniak, indem sich benzoesaures Kali bildet. WÖHLER u. LIEBIG. Verdünnte Alkalien wirken beim Erhitzen fast gar nicht ein. SCHWARZ. — 6. Wasserfreier *Baryt* mit Benzamid erhitzt, geräth in eine Art von Schmelzung, indem er zu Hydrat zu werden scheint, es entweicht Ammoniak und das bei 2 entstehende süfsliche Oel. WÖHLER u. LIEBIG. — 7. Beim Schmelzen mit *Kalium* entwickelt sich kein Ammoniak, es entsteht Cyankalium und das bei 2 enstehende süfsliche Oel. WÖHLER u. LIEBIG. — Die Bildung von Cyankalium beim Schmelzen von Kalium mit Benzamid beruht auf einer secundären Zersetzung. DUMAS, MALAGUTI u. LEBLANC (*Compt. rend.* 25, 660). — 8. Beim Kochen mit Bleihyperoxyd und Schwefelsäure oder Salzsäure erhält man ein farbloses Filtrat, welches mit Ammoniak versetzt, sich an der Luft bräunt und eine moderartige Materie absetzt. SCHWARZ. — 9. Beim Erhitzen von Benzamid mit 2 At. Benzoesäureanhydrid entsteht Benzoesäure und Benzonitril. $C^{14}NH^7O^2 + 2(C^{14}H^5O^3) = 2(C^{14}H^6O^4) + C^{14}NH^5$. — 10. Beim Erhitzen von Benzamid mit Chlorbenzoyl entsteht Benzoesäure, Benzonitril und Chlorwasserstoff. $C^{14}NH^7O^2 + C^{14}H^5ClO^2 = C^{14}H^6O^4 + C^{14}NH^5 + ClH$. GERHARDT u. CHIOZZA.

Verbindungen. Das Benzamid löst sich sehr wenig in kaltem, reichlich in kochendem *Wasser*.

Benzamid mit Brom. — $C^{14}AdH^5O^2 + 2Br$. — Benzamid löst sich in Brom ohne Entwicklung von Hydrobrom. Nach 14 Tagen setzt die Flüssigkeit im Winter rubinrothe Krystalle ab, welche an der Luft allmälig Brom entwickeln, durch Wasser langsam und durch Am-

moniak sogleich unter Abscheidung von Benzamid zersetzt werden. LAURENT.

			LAURENT.
$C^{14}NH^7O^2$	121	43,06	
2Br	160	56,94	56,3
$C^{14}NH^7O^2 + 2Br$	281	100,00	

Mit Salzsäure. — Das Benzamid löst sich leicht in warmer concentrirter Salzsäure; die Lösung setzt beim Erkalten zusammengehäufte lange Säulen ab, die an der Luft Salzsäure aushauchen und diese in einigen Tagen ganz verlieren, indem sie undurchsichtig werden. Frisch zwischen Papier ausgepresst halten sie 20,46 Proc. Salzsäure (die Formel $C^{14}NH^7O^2,HCl$ verlangt 23,17 Proc.). DESSAIGNES.

Die wässrige Lösung von Benzamid löst wenig Kupferoxyd und Silberoxyd. Sie löst reichlich *Quecksilberoxyd*, die gesättigte Lösung gesteht krystallisch. Wird die durch das überschüssige Quecksilberoxyd gefärbte Masse mit heifsem Weingeist behandelt, so gibt die vom Quecksilberoxyd abfiltrirte Lösung beim Erkalten weifse glänzende Blätter, welche mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet werden. DESSAIGNES.

			DESSAIGNES.
$C^{14}NH^6O$	113	50,91	
HgO	108	49,09	49,12
$C^{14}NH^6HgO^2$	221	100,00	

Chlorbenzoyl wirkt auf die Verbindung selbst bei künstlicher Abkühlung sehr heftig ein, indem Benzoesäure, Benzonitril und Chlorquecksilber entsteht. $C^{14}NH^6HgO^2 + C^{14}H^5ClO^2 = C^{14}H^6O^4 + C^{14}NH^5 + HgCl$. GERHARDT u. CHIOZZA.

Das Benzamid löst sich leicht in Weingeist und ist leicht löslich in siedendem *Aether*, daraus schön krystallisirend. WÖHLER u. LIEBIG.

Benzaminsäure.
$C^{14}NH^7O^4 = C^{14}AdH^5O^4$.

ZININ (1845). *J. pr. Chem.* 36, 103.
CHANCEL. *Compt. rend.* 28, 422.
GERLAND. *Ann. Pharm.* 86, 143; 91, 185.

Carbanilidsäure. — GERLAND wies 1853 nach, dass Benzaminsäure und Carbanilidsäure identisch, aber verschieden von der isomeren Anthranilsäure sind.

Bildung und Darstellung. a. *(Benzaminsäure).* — 1. Wird die weingeistige Lösung der Nitrobenzoesäure mit Ammoniak und Hydrothion gesättigt und darauf gekocht, so färbt sich die Flüssigkeit olivengrün, trübt sich dann und scheidet viel Schwefel aus, und wird zuletzt wieder klar und gelb. Um die Nitrobenzoesäure vollständig zu zersetzen, wird die Flüssigkeit vom Schwefel abgegossen, mit dem abdestillirten weingeistigen Hydrothionammoniak wieder vermischt, von Neuem mit Hydrothion gesättigt und mehrmals destillirt. Dieses wird 2- bis 3mal wiederholt, bis sich kein Schwefel mehr abscheidet. Die rückständige weingeistige Flüssigkeit wird mit Wasser gemischt, gekocht, um Weingeist und Hydrothion völlig zu verjagen,

zum Syrup eingedampft und mit starker Essigsäure übersättigt, wodurch sie zum dicken gelben Brei erstarrt; dieser wird auf dem Filter abtropfen gelassen, zwischen Papier ausgepresst, auf einem Ziegelstein getrocknet, in heifsem Wasser gelöst, durch Blutkohle entfärbt und kochend filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirt die Säure beim Erkalten. Zinin. — 2. Gerland löst Nitrobenzoesäure in überschüssigem wässrigen Ammoniak, sättigt mit Hydrothion und kocht die Flüssigkeit unter fortwährendem Einleiten von Hydrothion bei möglichstem Luftabschluss, bis kein Hydrothion mehr absorbirt wird. Die Lösung von dem ausgeschiedenen Schwefel abgegossen und mit Essigsäure neutralisirt, scheidet fast farblose Benzaminsäure aus, die durch wiederholtes Krystallisiren aus Wasser leicht rein erhalten wird.

b. *(Carbanilidsäure).* — Man kocht Carbanilamid (V, 742) mit starker Kalilauge, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt; aus der mit Essigsäure übersättigten Flüssigkeit krystallisirt die Säure beim Erkalten. Chancel.

Eigenschaften. Kleine weifse krystallische Warzen und Kugeln. Schmeckt etwas süfs und säuerlich, röthet stark Lackmus. Zinin. Pomeranzengelbe Nadeln. Chancel. Die nach a, 1 dargestellte Säure wird in Nadeln erhalten, wenn sie mit Kali zur Trockne verdampft und das wieder gelöste Salz mit Essigsäure gefällt wird, oder wenn ihre Lösung oder die Lösung ihrer Salze einige Zeit etwas über 100° erhitzt wird. Die nach b dargestellte Säure krystallisirt aus der ammoniakalischen Lösung nach Zusatz von Essigsäure in Warzen. Nach a, 2 erhält man harte krystallische Massen oder durchsichtige Nadeln. Gerland.

			Zinin.
14 C	84	61,32	61,06
N	14	10,22	10,01
7 H	7	5,11	5,13
4 O	32	23,35	23,20
$C^{14}NH^7O^4$	137	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Die Benzaminsäure zersetzt sich in ihren Lösungen allmälig an der Luft und gibt eine braune harzige Materie. Zinin. — 2. Schmilzt beim Erhitzen und gibt weifse reizende, der Benzoesäure ähnlich riechende Nebel und lässt voluminose, leicht verbrennliche Kohle; ein Theil der Säure sublimirt unzersetzt. Zinin. — 3. Die Carbanilidsäure zerfällt beim Erhitzen mit Platinschwamm in Anilin und Kohlensäure. Chancel. — 4. Wird von gewöhnlicher Salpetersäure beim Kochen nicht angegriffen; löst sich in rauchender mit blutrother Farbe, beim Kochen entweichen rothe Dämpfe, die Flüssigkeit wird gelb und wird nun nicht mehr durch Wasser gefällt. Mit Ammoniak neutralisirt gibt sie mit Bleisalzen einen ochergelben, mit Kupfersalzen einen grüngelben und mit Silbersalzen einen rothbraunen Niederschlag. Zinin. Rauchende Salpetersäure verwandelt die Benzaminsäure beim Kochen in Pikrinsäure. Gerland. — 5. Beim Einleiten von salpetriger Säure in wässrige Benzaminsäure bildet sich unter Entwicklung von kohlensäurefreiem Stickgas ein rother amorpher Niederschlag, der nach dem Trocknen scharlachroth ist, sich in Wasser und Weingeist nicht löst, beim Kochen mit Wasser harzartig zusammenbackt, aber von ätzenden oder kohlensauren Alkalien mit rother Farbe gelöst und durch Säuren wieder unverändert ausgefällt wird.

hält 58,0 bis 59,8 Proc. Kohlenstoff und 3,9 bis 3,4 Proc. Wasserstoff. Seine Lösung in Ammoniak gibt mit essigsaurem Bleioxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd und salpetersaurem Silberoxyd braune amorphe Niederschläge; die Bleiverbindung hält 38 bis 49 Proc. Bleioxyd, die Silberverbindung 41,9 bis 51,5 Silberoxyd. Er löst sich in starken Säuren und wird durch Wasser unverändert gefällt. — Bei längerer Einwirkung der salpetrigen Säure erfolgt vollständige Lösung; die rothbraune widerlich bitterlich schmeckende Flüssigkeit scheidet nach dem Abdampfen zum Syrup schön gelbe Krystalle von unreiner Oxybenzoesäure ($C^{14}H^6O^6$) aus. GERLAND. — 6. Die Benzaminsäure gibt mit kaltem Vitriolöl eine farblose Lösung, die beim Erhitzen gelb wird, sich bei Zusatz von Wasser entfärbt und nach dem Neutralisiren mit Kupferoxydsalzen einen malachitgrünen Niederschlag gibt. ZININ. Sie gibt mit Vitriolöl Anilinschwefelsäure. CHANCEL, GERLAND. — 7. Beim Kochen mit Wasser und *Braunstein* wird die Benzaminsäure in Benzoesäure verwandelt. Die Flüssigkeit färbt sich intensiv roth und entwickelt Stickgas mit Spuren von Kohlensäure; wird nach mehrtägigem Kochen der Farbstoff durch essigsaures Bleioxyd ausgefällt, so krystallisirt aus der abfiltrirten Flüssigkeit beim Erkalten benzoesaures Bleioxyd. Ebenso, aber viel rascher, wirkt *übermangansaures Kali.* GERAND. — 8. Ein Gemisch von *chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure* wirkt sehr heftig auf Benzaminsäure; in den entweichenden Gasen ist Kohlensäure enthalten. GERLAND. — 9. Heifse wässrige Benzaminsäure absorbirt reichlich *Chlorgas;* wird dieses nicht mehr aufgenommen, so hält die Flüssigkeit Salzsäure und Benzoesäure. In Weingeist gelöste Benzaminsäure wird durch Chlor in eine schwarze harzartige Substanz verwandelt, die in Wasser unlöslich, in Weingeist mit dunkelvioletter Farbe löslich ist, und mit Metalloxyden schwerlösliche salzartige Verbindungen bildet. ZININ.

Verbindungen. Die Benzaminsäure löst sich wenig in kaltem, reichlich in kochendem Wasser. ZININ.

Schwefelsaure Benzaminsäure. — Trockne Benzaminsäure löst sich in Vitriolöl unter Wärmeentwicklung zur farblosen Flüssigkeit, die zum Kochen erhitzt werden kann, ohne sich zu zersetzen und beim Erkalten zu einer aus demantglänzenden Nadeln bestehenden Masse erstarrt, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Wasser oder Weingeist farblos erhalten werden. Bleibt an der Luft unverändert. Die Lösung schmeckt intensiv süfs. GERLAND.

			GERLAND.
14 C	84	41,2	42,3
N	14	6,8	6,5
10 H	10	4,9	4,9
S	16	7,9	8,3
10 O	80	39,2	38,0
$C^{14}NH^7O^4+SO^3,HO+2Aq$	204	100,0	100,0

Wird durch heifses Wasser allmälig in Schwefelsäure und Benzaminsäure zersetzt. Gibt mit Basen schwefelsaures und benzaminsaures Salz. GERLAND.

Salpetersaure Benzaminsäure. — In reiner Salpetersäure löst sich die Benzaminsäure in der Wärme ohne Gasentwicklung; beim

Erkalten scheidet sich die Verbindung in kleinen Krystallschuppen aus. Die überschüssige Salpetersäure wird im Wasserbade verdampft und der Rückstand wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. — Dünne luftbeständige, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Blättchen. Die wässrige Lösung gibt mit Schwefelsäure und Eisenvitriol die Reaction der Salpetersäure.

			GERLAND.
14 C	84	42	41,7
2 N	28	14	
8 H	8	4	4,3
10 O	80	40	
$C^{14}NH^7O^4+NO^5,HO$	200	100	

Die Benzaminsäure treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus. Die *benzaminsauren Salze* sind meist in Wasser löslich, die der schweren Metalioxyde sind krystallisirbar. — Die Salze der *Alkalien* mit Kalihydrat oder Kalk erhitzt, geben Kohlensäure und Anilin, CHANCEL, und zugleich viel Ammoniak, GERLAND. — Mit *Bleioxyd* bildet die Benzaminsäure drei verschiedene Salze: a. ein pulveriges, in Wasser fast unlösliches, b. schwerlösliche Nadeln, c. glänzende, leichter lösliche Blättchen. Das *Kupfersalz* ist malachitgrün, in Wasser und Weingeist unlöslich, leicht löslich in stärkeren Säuren.

Benzaminsaures Silberoxyd. — Benzaminsaures Ammoniak gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen käsigen, bald krystallisch werdenden Niederschlag. Löst sich in Weingeist und Aether leichter als in kaltem Wasser, färbt sich in kochendem Wasser blauviolett, ohne sich zu lösen, ZININ, löst sich ziemlich leicht in heifsem Wasser, beim Erkalten daraus in länglichen Schuppen krystallisirend. CHANCEL.

			CHANCEL.
14 C	84	34,41	34,16
N	14	5,73	
6 H	6	2,46	2,59
Ag	108,1	44,28	44,11
4 O	32	13,12	
$C^{14}AdH^4AgO^4$	244,1	100,00	

Zersetzt sich über 100°, CHANCEL. Schwärzt sich beim Erhitzen, schmilzt, bläht sich auf, entwickelt reizende Dämpfe und lässt kohligen, leicht zu metallischem Silber verbrennenden Rückstand. ZININ.

Anhang zu Benzaminsäure.

Benziminsäure.

LAURENT. *Compt. mens.* 1, 37.

Acide benzimique.

Wird eine mit Ammoniak gesättigte weingeistige Lösung von Bittermandelöl nach 48 Stunden mit Wasser versetzt, so löst dieses benziminsaures Ammoniak auf. Wird die Flüssigkeit decanthirt und mit Salzsäure neutralisirt, so scheiden sich beim Erkalten schöne feine weifse seidenglänzende Nadeln von Benziminsäure aus, die beim Erhitzen schmelzen und sich nicht unzersetzt destilliren lassen

Benzaminformester.

CHANCEL. *Compt. rend.* 30, 751.

Ether carbanilique du methylène, Carbanilmethylan.

Entsteht bei der Behandlung von Nitrobenzoeformester mit Hydrothionammoniak. Verhält sich wie der Benzaminvinester.

Benzaminvinester.

CHANCEL. *Compt. rend.* 30, 751.

Ether carbanilique de l'alcohol, Carbaniläthan.

Setzt man zur weingeistigen Lösung von Nitrobenzoevinester wenig Hydrothionammoniak, so entsteht ein starker Niederschlag von Schwefel. Durch Erwärmen wird die Zersetzung vervollständigt. Durch Zusatz von Wasser wird aus der Flüssigkeit ein farbloses Oel gefällt, welches durch wiederholtes Lösen in Weingeist und Fällen durch Wasser gereinigt wird.

Die weingeistige Lösung einige Zeit mit Kali behandelt, gibt benzaminsaures Kali.

Schwefelbenzamid.

$$C^{14}NH^7S^2 = C^{14}AdH^5S^2.$$

CAHOURS. *Compt. rend.* 27, 239. Auch *J. pr. Chem.* 43, 354.

Benzamide sulfuré.

Wird eine Lösung von Benzonitril in schwach ammoniakalischem Weingeist mit Hydrothion gesättigt, so färbt sich die Flüssigkeit bald braungelb; nach einigen Stunden auf $^1/_4$ eingekocht und mit Wasser vermischt, scheidet sie gelbe Flocken ab, die sich in kochendem Wasser lösen und beim Erkalten in langen schwefelgelben, seidenglänzenden Nadeln anschiefsen.

			CAHOURS.
14 C	84	61,30	61,22
N	14	11,22	10,34
7 H	7	5,11	5,13
2 S	32	23,37	23,51
$C^{14}NH^7S^2$	137	100,00	100,00

Amidnitrokern $C^{14}AdXH^4$.

Nitrobenzamid.

$$C^{14}N^2H^6O^6 = C^{14}AdXH^4,O^2.$$

FIELD. *Ann. Pharm.* 65, 54.

CHANCEL. *Compt. chim.* 1849, 180. Auch *J. pr. Chem.* 47, 148.

Bildung und Darstellung. 1. Nitrobenzoesaures Ammoniak längere Zeit im Schmelzen erhalten, liefert eine in kaltem Wasser unlösliche Substanz, welche aus heifsem Wasser umkrystallisirt wird. FIELD. Die Darstellung gelingt nicht immer, da das nitrobenzoesaure Ammoniak zuweilen explodirt. FIELD. — 2. Man löst Nitrobenzoevinester in ziemlich

viel Weingeist und setzt so viel wässriges Ammoniak zu, als geschehen kann, ohne den Ester auszufällen, und lässt das Gemisch in verschlossenen Gefäfsen stehen (in gelinder Wärme 8 bis 10 Tage, bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit), bis eine Probe der Flüssigkeit durch Wasser nicht mehr getrübt wird. Die Flüssigkeit wird im Wasserbade eingedampft, bis sie beim Erkalten krystallisirt. Durch 2- oder 3maliges Krystallisiren aus Aetherweingeist wird das Nitrobenzamid rein erhalten. CHANCEL.

Eigenschaften. Krystallisirt aus Wasser in gelben Nadeln, FIELD, beim Verdunsten der Lösung in Holzgeist, Weingeist oder Aether in langen Nadeln, oder bei sehr langsamem Verdunsten in gypsähnlichen Tafeln, welche von einer rhombischen Säule abzuleiten sind. Schmilzt über 100°, erstarrt beim Erkalten krystallisch. CHANCEL.

			FIELD.	CHANCEL.
14 C	84	50,60	50,39	50,50
2 N	28	16,87		16,90
6 H	6	3,61	3,98	3,75
6 O	48	28,92		28,85
$C^{14}N^2H^6O^6$	166	100,00		100,00

Zersetzungen. 1. Gibt beim Erhitzen mit wässrigem Kali nitrobenzoesaures Kali. CHANCEL. — 2. Die weingeistige Lösung wird durch Hydrothionammoniak auf sehr complicirte Weise zersetzt, die wässrige Lösung aber gibt Schwefel und Anilinharnstoff. *) (*Carbanilamid*, $C^{14}N^2H^8O^2$). $C^{14}N^2H^6O^6 + 6HS = C^{14}N^2H^8O^2 + 4HO + 6S$. CHANCEL.

Das Nitrobenzamid löst sich wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser, leicht in *Holzgeist*, *Weingeist* und *Aether*. CHANCEL.

Gepaarte Amide der Benzenreihe.

Benzoylharnstoff.

$$C^{16}N^2H^8O^4 = C^2Ad(NH.C^{14}H^5O^2)O^2.$$

ZININ (1854). *Bullet. Petersb.* 12, 281.

Benzureid.

Bildung. Beim Einwirken von Chlorbenzoyl auf Harnstoff ($C^2Ad(NH^2)O^2 + C^{14}H^5ClO^2 = C^2Ad(NH,C^{14}H^5O^2)O^2 + HCl$). **)

Darstellung. Man erhitzt 6 Th. (2 At.) zerriebenen trocknen Harnstoff (höchstens 12 bis 16 Gramm) mit 7 Th. (1 At.) Chlorbenzoyl im Oelbad auf 150 — 155°, nimmt das Gefäfs, wenn aller Harnstoff geschmolzen ist, aus dem Bade und rührt tüchtig um, wobei Temperaturerhöhung eintritt und das Gemisch zur weichen knetbaren Masse

*) Wie schon im fünften Bande S. 740 ff. geschehen, so muss auch im Folgenden angenommen werden, dass Wasserstoff durch zusammengesetzte Radicale vertreten werden kann. Benzanilid z. B. kann hiernach entweder als Benzamid angesehen werden, worin im Amid 1 At. Wasserstoff durch $C^{12}H^5$ (Phänyl), oder als Anilin (Phänylamid), worin im Amid 1 At. Wasserstoff durch $C^{14}H^5O^2$ (Benzoyl) vertreten ist. L.

**) Beim Einwirken von Chloracetyl auf Harnstoff entsteht Acetylharnstoff, welcher ähnlich wie Harnstoff krystallisirt und beim Erhitzen über 200° in Cyanursäure und Acetamid zerfällt. ZININ.

wird, die, wenn die Einwirkung beendigt ist, sich zu Klümpchen zerreiben lässt und beim Erkalten ziemlich hart wird. Hierbei findet keine Gewichtsabnahme statt. — Wenn die Temperatur über 160° steigt, tritt schwacher Geruch nach Benzonitril auf. — Beim Waschen mit kaltem Weingeist, der Salzsäure und Harnstoff [salzsauren Harnstoff? L.] aufnimmt, bleibt ein krystallisches Pulver, welches aus kochendem Weingeist umkrystallisirt wird.

Eigenschaften. Farblose, stark glänzende, lange dünne vierseitige, oft zugespitzte Blätter, die zu breiten Gruppen zusammengewachsen sind.

			Zinin.
16 C	96	58,53	58,68
2 N	28	17,07	16,38
8 H	8	4,87	4,97
4 O	32	19,53	19,97
$C^{16}N^2H^8O^4$	164	100,00	100,00

Schmilzt bei ungefähr 200° und bildet beim Erkalten eine krystallische Masse, welche sich leichter in Wasser löst und anders krystallisirt. Einige Grade über den Schmelzpunct erhitzt, fängt die Flüssigkeit an zu schäumen und erfüllt sich plötzlich mit langen weifsen Nadeln von Cyanursäure; aus der erkalteten Masse zieht Weingeist Benzamid aus. ($3C^{16}N^2H^8O^4 = C^6N^3H^3O^6 + 3\,C^{14}NH^7O^2$.) — Schmilzt beim Erhitzen auf dem Platinblech, entwickelt den Geruch nach Benzonitril und verflüchtigt sich vollständig, indem zuletzt der Geruch nach Cyansäure auftritt. — Wird von *Salpetersäure* beim Erhitzen zersetzt; aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten Benzoesäure. — Entwickelt beim Kochen mit *Kalilauge* Ammoniak und gibt kohlensaures und benzoesaures Kali.

Löst sich wenig, selbst in kochendem *Wasser;* leichter in heifser ziemlich starker *Salzsäure,* unverändert wieder herauskrystallisirend. Löst sich leicht in kalter *Kalilauge* und wird selbst, wenn die Lösung gelinde erwärmt war, durch Säuren unverändert daraus gefällt. — Wird von Ammoniak nicht angegriffen. — Löst sich in 100 Th. kaltem, in 24 Th. kochendem *Weingeist* und noch weniger in *Aether*.

Benzanilid.

$$C^{26}NH^{11}O^2 = C^{14}(NH.C^{12}H^5)O^2 \text{ oder } C^{12}(NH.C^{14}H^5O^2)H^5.$$

Gerhardt (1845). *Compt. rend.* 20, 1038. Auch *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 124. *N. J. Pharm.* 8, 60. — *N. J. Pharm.* 9, 412. Ausz. *J. pr. Chem.* 38, 304. — *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 327; auch *Ann. Pharm.* 87, 164; *J. pr. Chem.*

Phänylbenzamid, *Benzoylphänylamid*, *Azoture de phényle*, *de benzoïle et d'hydrogène.*

Bildung und Darstellung. 1. Beim Auflösen von Benzoesäureanhydrid in erwärmtem Anilin bemerkt man Wasserbildung. Man wendet einen geringen Ueberschuss von Anilin an, wäscht das Product mit Wasser, das schwach mit Salzsäure angesäuert ist und lässt aus kochendem Weingeist krystallisiren. — 2. Wird über Chlorcalcium rectificirtes Chlorbenzoyl auf Anilin getröpfelt, so findet heftige Wärmeentwicklung statt und es entsteht eine krystallische Masse. Diese wird

mit kochendem Wasser ausgezogen, mit schwach alkalischem Wasser gewaschen, um etwaige Spuren von Benzoesäure aufzunehmen, und aus Weingeist krystallisirt. Sind die Krystalle noch gefärbt, so können sie durch vorsichtige Destillation gereinigt werden.

Eigenschaften. Krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten der weingeistigen Lösung in perlglänzenden Blättern. Schmilzt beim Erwärmen und gibt beim Kochen ein krystallisch erstarrendes Destillat.

			Gerhardt nach 1.	Gerhardt nach 2.
26 C	156	79,19	78,98	78,7
N	14	7,11		
11 H	11	5,58	5,63	5,9
2 O	16	8,12		
$C^{26}NH^{11}O^2$	197	100,00		

Zersetzt sich beim Destilliren bei zu starker Hitze und gibt ein nicht erstarrendes Oel. — Wird von kochenden verdünnten Säuren und Alkalien nicht angegriffen; beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht benzoesaures Kali unter Entwicklung von Anilin.

Löst sich nicht in Wasser, aber in *Weingeist.*

Bibenzanilid.

$C^{40}NH^{15}O^4 = C^{14}(N.C^{12}H^5.C^{14}H^5O^2)H^5O^2$ oder $C^{12}(N.2C^{14}H^5O^2)H^5O^2$.

Gerhardt u. Chiozza (1853). *Compt. rend.* 37, 90.

Dibenzanilid, Dibenzoylphänylamid, Phänyldibenzamid, Azoture de benzoïle, de phényle et de benzoïle.

Beim Erwärmen von Benzanilid mit Chlorbenzoyl entwickelt sich reichlich Chlorwasserstoff ($C^{14}(NH.C^{12}H^5)H^5O^2 + C^{14}H^5ClO^2 = C^{14}(N.C^{14}H^5O^2.C^{12}H^5)H^5O^2 + ClH$); die anfangs flüssige, nach dem Erkalten erstarrte Masse wird mit kohlensaurem Natron digerirt, um das überschüssige Chlorbenzoyl zu entfernen, und der Rückstand in kochendem Weingeist gelöst. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich feine glänzende Nadeln aus, die zuweilen zu Körnern vereinigt sind. In kaltem Weingeist wenig löslich.

Benzoylsulfophänylamid.

$C^{26}NH^{11}S^2O^6 = C^{14}(NH.C^{12}H^5S^2O^4)H^5O^2$ oder $C^{12}(NH.C^{14}H^5O^2)H^5S^2O^4$.

Gerhardt u. Chiozza (1853). *Compt. rend.* 37, 186; 38, 457. *Gerh. traité* 3, 75.

Azoture de sulphophènyle de benzoïle et d'hydrogène.

Werden gleiche Atome Chlorbenzoyl und Sulphophänylamid erwärmt, so entweicht bei 120° reichlich Chlorwasserstoff und das Gemisch wird vollkommen flüssig. Man erhält die Temperatur bei ungefähr 150°, so lange noch Chlorwasserstoff entweicht, giefst dann die Flüssigkeit in eine Schale, worin sie beim Erkalten erstarrt. Beim Erstarren findet starke Wärmeentwicklung statt. Die steinharte Masse wird aus kochendem Weingeist umkrystallisirt.

Farblose, glänzende, abgestumpfte, sich durchkreuzende Nadeln. Röthet stark Lackmus. Wenig löslich in Wasser und kaltem Aether,

löslich in kochendem Weingeist. Löst sich in der Kälte in kohlensauren Alkalien und sehr leicht in Aetzammoniak. Die Lösung in Ammoniak wird beim Eindampfen syrupartig und verliert bei starker Concentration alles Ammoniak; Säuren fällen das Benzoylsulfophänylamid als ein Oel, das bald dick wird und endlich erstarrt.

Silberbenzoylsulfophänylamid — $C^{26}NAgH^{10}S^2O^6 = C^{14}(NAg.C^{12}H^5S^2O^4)H^5O^6$ — wird als weifser Niederschlag beim Vermischen einer ammoniakalischen Lösung von Benzoylsulfophänylamid mit salpetersaurem Silberoxyd ausgeschieden. Löst sich in kochendem Wasser und bildet beim Erkalten der Lösung kleine glänzende Nadeln.

Silberbenzoylsulfophänyl-Ammoniak — $C^{12}(NAgC^{12}H^5S^2O^4)H^5O^2, NH^3$ — erhält man aus der Lösung des Silberbenzoylsulfophänylamids in Ammoniak in schönen Krystallen des 2- u. 1-gliedrigen Systems. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak.

Einschaltung. Sulfophänylchlorür, Sulfophänylamid, Succinosulfophänylamid, Sulfophänylanilid, Bisulfophänylamid.

Chlorsulfophänyl. $C^{12}H^5ClS^2O^4$

Gerhardt u. Chancel (1852). *Compt. rend.* 35, 690.

Sulfophänylchlorür, Chlorure phénylsulfureux, Chlorure de sulfophényle.

Benzinschwefelsaures Natron (erhalten, indem man Benzin in dem gleichen Volum Vitriolöl unter Erwärmung auflöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Kreide sättigt, die abfiltrirte Flüssigkeit vorsichtig mit kohlensaurem Natron fällt und die vom kohlensauren Kalk abfiltrirte Lösung zur Trockne verdampft) bei 150° getrocknet, wird in einer Retorte allmälig mit Chlorphosphorsäure zu dickem Brei gemischt und so lange destillirt, als ölige Flüssigkeit übergeht. Diese wird rectificirt und das bei 254° Uebergehende besonders aufgefangen.

Farbloses stark lichtbrechendes Oel von 1,378 spec. Gew. bei 23°. Raucht schwach an der Luft. Riecht stark, bittermandelartig. Siedet bei 254°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist.

Wird von Wasser wenig angegriffen, erhält aber saure Reaction; gibt mit Alkalien benzinschwefelsaures Salz und Chlormetall, mit wässrigem Ammoniak Sulfophänylamid und Salmiak.

Sulfophänylamid.

$$C^{12}NH^7S^2O^4 = C^{12}AdH^5S^2O^4.$$

Gerhardt u. Chancel (1852). *Compt. rend.* 35, 690.
Gerhardt u. Chiozza. *Compt. rend.* 37, 86. — *Gerh. traité* 3, 74.

Azoture phénylsulfureux, Azoture de sulfophényle et d'hydrogène.

Entsteht beim Einwirken von Ammoniak auf Chlorsulfophänyl.

Man befeuchtet überschüssiges, fein gepulvertes, kohlensaures Ammoniak mit Chlorsulfophänyl und erwärmt gelinde, bis man kein Chlorsulfophänyl mehr riecht, wäscht mit kaltem Wasser und löst

den Rückstand in wenig kochendem Weingeist. Beim Erkalten scheiden sich prächtige perlglänzende Blätter aus, die unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Weingeist sind. — Löst sich leicht in Ammoniak. Wird selbst von kochendem Chlorsulfophänyl nicht angegriffen.

Silbersulfophänylamid — $C^{12}NAgH^6S^2O^4 = C^{12}(NHAg)H^5S^2O^4$ — wird als weifser krystallischer Niederschlag beim Vermischen einer ammoniakalischen oder weingeistigen Lösung von Sulfophänylamid mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten. $C^{12}(NH^2)H^5S^2O^4 + AgO = C^{12}(NHAg)H^5S^2O^4 + HO$.

Succinosulfophänylamid.

$$C^{20}NH^9S^2O^8 = C^{12}(N.C^8H^4O^4)H^5S^2O^4.$$

Azoture de sulfophényle et de succinyle.

Beim Einwirken von Chlorsuccinyl *) auf Silbersulfophänylamid erhält man eine zähe Masse, die unter Weingeist hart wird und aus der Lösung in heifsem Weingeist in sehr schönen, 2—3 Centimeter langen Nadeln krystallisirt. GERHARDT (*Compt. rend.* 38, 457).

Sulfophänylanilid.

$$C^{24}NH^{11}S^2O^4 = C^{12}(NH.C^{12}H^5)H^5S^2O^4.$$

BIFFI. *Ann. Pharm.* 91, 107.

Chlorsulfophänyl erhitzt sich mit Anilin, indem eine ölige Flüssigkeit entsteht, welche aus der weingeistigen Lösung in prächtigen Säulen mit Pyramidenflächen krystallisirt. Leicht löslich in Weingeist und Aether, sehr wenig in Wasser. Schmilzt bei 110°, bildet in siedendem Wasser ein schweres Oel.

			BIFFI.
24 C	144	61,80	61,8
N	14	6,01	6,0
11 H	11	4,73	5,0
2 S	32	13,73	
4 O	32	13,73	
$C^{24}NH^{11}S^2O^4$	233	100,00	

Bisulfophänylamid.

$$C^{24}NH^{11}S^4O^8 = C^{12}(NH.C^{12}H^5S^2O^4)H^5S^2O^4.$$

Azoture de sulfophényle, de sulphophényle et d'hydrogène.

Man erwärmt gelinde Silbersulfophänylamid mit Chlorsulfophänyl, behandelt die erkaltete Masse mit Aether, welcher das Bisulfophänyl-

*) Entsteht beim Einwirken von Fünffach-Chlorphosphor auf Bernsteinsäure-Anhydrid. ($C^8H^4O^6 + PCl^5 = C^8H^4Cl^2O^4 + PO^2Cl^3$.) GERHARDT u. CHIOZZA (*Compt. rend.* 36, 1050; *Ann. Pharm.* 87, 293). — $C^8H^4O^4$ (Succinyl) kann 2 At. Wasserstoff vertreten (als Radical einer zweibasischen Säure).

amid auflöst und beim Verdunsten krystallisch absetzt. $C^{12}(NHAg)H^5S^2O^4 + C^{12}H^5ClS^2O^4 = C^{12}(NH.C^{12}H^5S^2O^4)H^5S^2O^4 + AgCl$. — GERHARDT (*Traité* 3, 75).

Acetylsulfophänylbenzamid.

$$C^{30}NH^{13}S^2O^8 = C^{14}(N.C^4H^3O^2.C^{12}H^5S^2O^4)H^5O^2 \text{ oder}$$
$$C^{12}(N.C^4H^3O^2.C^{14}H^5O^2)H^5S^2O^4 \text{ oder } C^4(N.C^{12}H^5S^2O^4.C^{14}H^5O^2)H^3O^2.$$

Azoture de sulfophényle de benzoïle et d'acétyle.

Chloracetyl (VI, 77) wirkt schon in der Kälte heftig auf Silberbenzoylsulfophänylamid; wird das Product mit kochendem Aether behandelt, so scheiden sich beim Erkalten kleine glänzende Krystalle daraus ab. GERHARDT (*Traité* 3, 76).

Bibenzoylsulfophänylamid.

$$C^{40}NH^{15}S^2O^8 = C^{14}(N.C^{12}H^5S^2O^4.C^{14}H^5O^2)H^5O^2 = C^{12}(N.2C^{14}H^5O^2)H^5S^2O^4.$$

Dibenzoylsulfophänylamid, *Azoture de sulphophényle de benzoïle et de benzoïle.*

Man behandelt Silberbenzoylsulfophänylamid mit Chlorbenzoyl und erschöpft das Product mit Aether. Dieser scheidet beim Verdunsten wenig spitze Rhomben oder sehr glänzende Säulen mit Oktaederflächen aus, die bei ungefähr 120° schmelzen und klebrig werden. Löst sich wenig in Ammoniak. GERHARDT (*Traité* 3, 76).

Succinylbisulfophänylbibenzamid.

$$C^{60}N^2H^{24}S^4O^{16} = C^{28}(N^2.C^8H^4O^4.2C^{12}H^5S^2O^4)H^{10}O^4 \text{ oder}$$
$$C^82(N.C^{10}H^5S^2O^4.C^{14}H^5O^2)H^4O^4 \text{ oder } C^{24}(N^2.C^8H^4O^4.2C^{14}H^5O^2)H^{10}S^4O^8.$$

Diazoture de sulphophényle, de benzoïle et de succinyle.

Man erwärmt Silbersulfophänylamid mit Chlorsuccinyl und zieht die Masse mit Aether aus, welcher beim Verdunsten kleine Nadeln abscheidet. $2C^{14}(NAgC^{12}H^5S^2O^4)H^5O^3 + C^8H^4Cl^2O^4 = C^{28}(N^2.C^8H^4O^4.2C^{12}H^5S^2O^4)H^{10}O^4 + 2AgCl$. GERHARDT (*Compt. rend.* 38, 457; *Traité* 3, 77).

Stickstoffkern $C^{15}NH^5$.

Benzonitril. $C^{14}NH^5$.

FEHLING (1844). *Ann. Pharm.* 49, 91.
LIMPRICHT u. v. USLAR. *Ann. Pharm.* 88, 133. — Auch *J. pr. Chem.* 61, 511.

Stickstoffbenzen, *Stickstoffbenzoyl.*

Bildung. 1. Bei der trocknen Destillation des benzoesauren Ammoniaks. FEHLING, LAURENT u. CHANCEL. — 2. Bei der trocknen Destillation der Hippursäure. LIMPRICHT u. v. USLAR. — 3. Beim Behandeln von benzoesaurem Ammoniak mit verdünnter Schwefelsäure. DUMAS *Compt. rend.* 25, 384. — 4. Beim Einwirken von Fünffach-Chlorphosphor auf Benzamid. CAHOURS. — 5. Beim Einwirken von Benzoesäureanhydrid oder von Chlorbenzoyl auf Benzamid (VI, 115). GERHARDT

u. Chiozza. — Entsteht nicht beim Erhitzen von carbolschwefelsaurem Baryt mit Cyankalium. Hoffmann (*Ann. Pharm.* 74, 32).

Darstellung. 1. Die Lösung von Benzoesäure in Ammoniak wird zur Trockne verdampft und in der Retorte erhitzt; es entweicht Ammoniak, im Retortenhals bildet sich ein Sublimat und es geht Wasser und etwas ölförmiges Benzonitril über, die gröfste Menge bleibt aber in der Retorte. Der geschmolzene Rückstand wird daher mit Wasser (dem etwas Ammoniak zugefügt werden kann) übergossen und bis zur Trockne destillirt, und dieses so lange wiederholt, als mit dem Wasser Oeltropfen übergehen. So geben 12 Unzen Benzoesäure in 5 Tagen 6 Unzen unreines Benzonitril. Dieses wird mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, und darauf mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Fehling. — 2. Das beim Erhitzen von Hippursäure auf 240° erhaltene Destillat (VI, 58) wird mit Wasser destillirt und das übergegangene Benzonitril über Kalk rectificirt. Limpricht u. v. Uslar.

Eigenschaften. Wasserhelles, stark lichtbrechendes Oel (lichtbrechende Kraft = 1,503, Reusch), dem Bittermandelöl sehr ähnlich riechend und brennend schmeckend. Fehling, Limpricht u. v. Uslar. Spec. Gew. = 1,0073; sinkt in kaltem Wasser nieder, erhebt sich beim Erwärmen. Fehling. Kocht bei 191°, Fehling, bei 192°, Limpricht u. v. Uslar. Dampfdichte = 3,7. Fehling.

			Fehling.	Chodnew.	Limpricht u. v. Uslar.
14 C	84	81,55	81,19	80,87	81,11
N	14	13,59	13,35	13,62	12,42
5 H	5	4,86	5,16	4,97	4,99
$C^{14}NH^5$	103	100,00	98,70	99,46	98,52

	Maafs.	Dampfdichte.
C-Dampf	14	5,8240
N-Gas	1	0,9706
H-Gas	5	0,3465
Benzonitrildampf	2	7,1411
	1	3,5705

Zersetzungen. 1. Verbrennt mit lebhafter rufsender Flamme. — 2. Gibt mit starken Säuren unter Wasserzersetzung benzoesaures Ammoniak. — 3. Gibt mit Hydrothionammoniak Schwefelbenzamid. Cahours. — 4. Kalium wirkt in der Kälte nicht ein, beim Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit bräunlich. Fehling. Dabei entwickelt sich kein Gas und es entsteht kein Cyankalium. Dumas, Malaguti u. Leblanc (*Compt. rend.* 25, 475). — Wird mit Kalium in einer verschlossenen Röhre beim Erwärmen schön carminroth und bei 240° bilden sich nadelförmige Krystalle, Wasser zieht aus dem Producte Cyankalium aus; der Rückstand gibt beim Destilliren ein grünes nach Kreosot riechendes Oel, worin sich die Krystalle wieder ausbilden und durch Behandeln mit Weingeist und Aether und Sublimiren rein erhalten werden. Bingley (*Chem. Gaz.* 1854, 329).

Löst sich in 100 Th. *Wasser* von 100°, beim Erkalten sich wieder ausscheidend. Mischt sich mit *Weingeist* und *Aether* in jedem Verhältniss.

Anhang.

Schwefelcyanbenzoyl. $C^{16}NH^6S^2 = C^{14}(C^2NS^2)H^5$?

QUADRAT. *Ann. Pharm.* 71, 13.

Wird rohes oder reines Bittermandelöl mit Schwefelkohlenstoff und Ammoniak gemischt, so entstehen 2 Schichten, von denen die obere sich von der Berührungsfläche mit der untern aus allmälig roth färbt und einen gelben harzartigen Körper abscheidet; beim Vermischen mit Säuren entweicht Hydrothion, und ein gelber harzartiger, in Kali löslicher Körper scheidet sich aus. Die untere Schicht wird allmälig milchig und setzt Krystalle ab, welche bei längerem Stehen wieder verschwinden, aber durch Abfliefsenlassen der Mutterlauge, Auspressen zwischen Fliefspapier und Waschen mit Aether rein erhalten werden. — Farblose Säulen oder Körner von bitterm Geschmack.

			QUADRAT.
16 C	156	65,30	65,12
N	14	9,52	9,40
5 H	5	3,40	3,87
2 S	32	21,78	21,61
$C^{16}NH^5S^2$	207	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Entwickelt bei längerem Liegen an der Luft einen eigenthümlichen Geruch und wird gelb — Schmilzt bei 100° unter starkem Aufblähen und beginnender Zersetzung. Bei 120° entweichen Ammoniak, Schwefelkohlenstoff und Bittermandelöl. Bei 150° wird die gelbliche schäumende Masse plötzlich dünnflüssig, schäumt nicht mehr und kommt erst bei 210 bis 220° ins Kochen, wobei wenige dem Benzoylazotid, $C^{28}N^2H^{10}$, LAURENTS ähnliche Nadeln sublimiren. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einer gelben harzähnlichen Masse, in welcher einzelne Nadeln vertheilt sind, welche durch Weingeist von 40° ausgezogen werden. Der in Weingeist unlösliche Körper verhält sich sehr ähnlich wie LAURENTS Benzoylazotid, ist aber $C^{15}NH^5(= C^{16}NH^5S^2 - CS^2)$.

2. Beim Kochen mit fast wasserfreiem *Weingeist* entwickelt das Schwefelcyanbenzoyl Hydrothionammoniak und Kohlensäure; die Flüssigkeit färbt sich gelb und setzt beim Erkalten weifse Blättchen ab. Diese bestehen aus:

			QUADRAT.
56 C	336	71,80	71,67
2 N	28	5,98	5,85
24 H	24	5,13	5,23
5 S	80	17,10	17,25
$C^{56}N^2H^{24}S^5$	468	100,00	100,00

Dieser Körper soll nach QUADRAT eine Verbindung von Schwefelbenzamid mit Benzoyl und Schwefel ($C^{56}N^2H^{24}S^5 = 2C^{14}NH^7S^2 + C^{14}H^5 + S$) sein. — Vergl. LAURENT (*Compt. chim.* 1850, 86).

3. Löst man Schwefelcyanbenzoyl in heifsem schwach *ammoniakalischen Weingeist* von 40° und setzt Wasser hinzu bis zur bleibenden Trübung, so erhält man beim Erkalten ein Krystallpulver, welches in Wasser unlöslich ist und nicht durch Krystallisiren aus Weingeist gereinigt werden kann, da es sich in der weingeistigen Lösung zersetzt.

4. Auch in *Aether* löst sich das Schwefelcyanbenzoyl unter Zersetzung

5. Schwefelcyanbenzoyl färbt wässriges *Chloreisen* blutroth, indem Schwefelcyaneisen entsteht; beim Erhitzen destillirt Bittermandelöl ($3\,C^{16}NH^5S^2 + Fe^2Cl^3 + 6\,HO = 2\,Fe,3O^2NS^2 + 3\,C^4H^6O^{12} + 3\,HCl$).

Benzoylanilid.

$C^{26}NH^{11} = C^{14}(C^{12}NH^{6})H^{5}$.

Laurent u. Gerhardt (1850). *Compt. chim.* 1850, 117. Ausz. *Compt. rend.* 30, 405.

Bildung. Beim Einwirken von Anilin auf Bittermandelöl. ($C^{14}H^{6}O^{2} + C^{12}NH^{7} = C^{26}NH^{11} + 2HO$.)

Darstellung. Beim Erwärmen eines Gemisches von ungefähr gleichen Theilen getrocknetem Bittermandelöl und Anilin scheidet sich Wasser aus und erhebt sich an die Oberfläche; nach einiger Zeit ist eine krystallische, mehr oder weniger gefärbte Masse entstanden. Zuweilen bleibt das Gemisch flüssig, wird aber beim Ausgiefsen in Wasser fest. Die Masse wird ausgepresst und aus wenig warmem Weingeist umlisirt, sie kann auch, um völlig farblos zu werden, nach dem Auspressen destillirt werden, wo ein farbloses Oel übergeht, das beim Erkalten eine krystallische Masse bildet.

Eigenschaften. Schöne glänzende Krystallblätter. Sehr leicht schmelzbar. Bei hoher Temperatur unzersetzt destillirbar. Geruchlos. Geschmacklos.

			Laurent u. Gerhardt.
26 C	156	86,19	85,73
N	14	7,74	7,30
11 H	11	6,07	6,07
$C^{26}NH^{11}$	181	100,00	99,10

Zersetzungen. 1. Wird durch *Brom* sogleich unter starker Wärmeentwicklung zersetzt. Auf die weingeistige Lösung wirkt Brom heftig ein, die Flüssigkeit scheidet nach einiger Zeit Nadeln von Tribromanilin aus. — 2. Gibt mit kalter rauchender *Salpetersäure* eine dunkelgrüne Lösung, aus welcher durch Wasser Bittermandelöl gefällt wird, während sich salpetersaures Anilin löst. — 3. Gibt mit *Vitriolöl* eine gelbe Lösung, in welcher durch Wasser Bittermandelöl ausgeschieden wird, während sich schwefelsaures Anilin auflöst. — 4. Wird in Berührung mit *Salzsäure* flüssig und von der concentrirten Säure in der Kälte gelöst, scheint aber auch beim Kochen nicht verändert zu werden. — 5. Wird von Kali kaum angegriffen. — 6. Wird mit Essigsäure flüssig, aber nicht merklich gelöst.

Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in *Weingeist* und in *Aether*.

Flavin. $C^{26}NH^{12}O^{2}$.

Laurent u. Chancel (1848). *L'Inst.* 1848, 95. — *Compt. chim.* 1849, 90, 115, 162; *J. pr. Chem.* 46, 511.
Chancel. *Compt. rend.* 28, 85.

Anilinharnstoff, Diphaenylharnstoff.

Bildung. Beim Einwirken von Hydrothion auf Binitrobenzon (VI, 68) ($C^{26}N^{2}H^{6}O^{10} + 12HS = C^{26}N^{2}H^{12}O^{2} + 8HO + 12S$.)

Darstellung. Das von Benzin und den zuletzt übergehenden Destillationsproducten gereinigte Product der trocknen Destillation des benzoesauren Kalks (VI, 65) wird einige Stunden lang mit rauchender Salpetersäure gekocht; die Flüssigkeit scheidet beim Verdünnen.

mit Wasser ein gelbes Oel aus, welches beim Erkalten theilweise krystallisch erstarrt und nach dem Abgiefsen der Säure mit Weingeist gewaschen und in wenig Aether gelöst wird. Die Lösung gesteht nach einigen Stunden zu einem krystallischen Gemenge mehrerer schwer von einander zu scheidender Körper, welches in Aetherweingeist vertheilt und filtrirt wird. Der Rückstand auf dem Filter gibt mit Hydrothionammoniak und Aetherweingeist eine Lösung, die sich in 24 Stunden mit Krystallen von Flavin erfüllt, die abfiltrirt und in Salzsäure gelöst werden; die Lösung wird von ausgeschiedenem Schwefel und unlöslichen Verunreinigungen abfiltrirt, mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag in Salzsäure gelöst, diese Lösung mit Weingeist verdünnt und kochend mit Ammoniak versetzt; beim Erkalten scheiden sich feine Nadeln von Flavin aus.

Eigenschaften. Farblose oder blassgelbe Nadeln.

			LAURENT u. CHANCEL.
26 C	156	73,57	73,1
2 N	28	13,22	13,5
12 H	12	5,66	5,9
2 O	16	7,55	7,5
$C^{26}N^2H^{12}O^2$	212	100,00	100,0

Kann als Harnstoff betrachtet werden, in welchem 2 At. H durch Phänyl vertreten sind. $C^4N^2(C^{12}H^5)^2H^2O^2$. Vergl. GERHARDT (*Tr.* I, 430, Uebers. I, 484). *)

Entwickelt beim Erhitzen mit Kali ein alkalisch reagirendes, in Säuren lösliches Oel.

Löst sich kaum in Wasser.

Salzsaures Flavin. — (*Darstellung* s. oben.) — Lange Blätter. Gibt bei trockner Destillation ein geringes weifses Sublimat und lässt sehr voluminose Kohle. — Löst sich sehr leicht in Wasser, etwas weniger in Weingeist.

Chlorplatin-salzsaures Flavin bildet beim Vermischen etwas verdünnter Lösungen von Chlorplatin und salzsaurem Flavin einen pulverigen Niederschlag, welcher bei 150° getrocknet 31,4 Proc. Platin hält, also $C^{26}N^2H^{12}O^2,2HCl + 2PtCl^2$ ist. (Rechnung verl. 31,43 Proc. Pt.)

Das Flavin löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

*) Bd. VI, S. 121, Z. 24 v. o. fehlt vor Carbanilamid: *isomer mit;* auch ist die zu *) gehörende Anmerkung weggelassen, in welcher bemerkt war, dass die Bd V, S. 741 als Anilinharnstoff bezeichnete Verbindung nicht als solcher zu betrachten ist, da sie sich nicht mit Säuren verbindet, während der beim Einwirken von Hydrothionammoniak auf Nitrobenzamid entstehende mit jenem isomere Körper Verbindungen mit Säuern eingeht und als Harnstoff betrachtet werden kann, in welchem 1 At. H durch Phänyl vertreten ist ($C^{14}N^2H^8O^2 = C^2N^2(C^{12}H^5)H^3O^2$). CHANCEL (*Compt. chim.* 1849, 182).

Verbindungen, 2 oder mehrere At. $C^{14}H^{6}$ oder davon abgeleitete Kerne haltend. *)

Stilben. $C^{28}H^{12}$.

Laurent (1843). *Compt. rend.* 16, 856. — *Rev. scient.* 16, 373. *J. pr. Chem.* 35, 418. — *Rev. scient.* 18, 201.

Stilbène. — Von στίλβω, glänzen.

Bildung. Beim Erhitzen von Schwefelbenzen oder von Stickstoffschwefelbenzen.

Darstellung. 1. Man löst die bei der trocknen Destillation von Schwefelbenzen zuerst übergehenden Schuppen (VI, 133) in kochendem Weingeist, filtrirt von ungelöstem Thionessal, lässt die Mutterlauge von den beim Erkalten ausgeschiedenen Krystallblättern abtropfen, löst sie in überschüssigem Aether und lässt die Lösung freiwillig verdunsten. — 2. Das bei der Destillatian des Products der Einwirkung von weingeistigem Hydrothionammoniak auf Bittermandelöl erhaltene Gemenge von Pikril, Stilben, Thionessal und Lophin (VI, 18) wird mit Aether gekocht; beim Erkalten der Lösung scheidet sich zuerst Stilben aus, welches sich durch 2- bis 3maliges Krystallisiren aus Weingeist und Aether leicht reinigen lässt.

Eigenschaften. Farblose, perlglänzende, oft der Länge nach an einander gereihte Blättchen oder kurze Säulen des 2- u. 1-gliedrigen Systems. ($oP . \infty P . \infty P\infty$.) *Fig.* 112 ohne h-Flächen: i : t = 112°; i : i = 100°; u : u = 53° 30′; u : t = 116° 45′; t : f = 133° 30′; i : f = 66°. Geruchlos. Erstarrt nach dem Schmelzen in der Ruhe bei 110° oder bisweilen erst bei 100°, beim Schütteln bei 118° zur schuppig krystallischen Masse. Kocht bei 292° und geht unzersetzt über. Spec. Gew. des Dampfes = 8,40 (nach einer andern Methode = 8,2).

			Laurent.		Maafs.	Dampfdichte.
28 C	168	93,33	93,28	C-Dampf	28	11,6480
12 H	12	6,67	6,66	H-Gas	12	0,8316
$C^{28}H^{12}$	180	100,00	99,94	Stilben-Dampf	2	12,4796
					1	6,2398
Hiernach ist der Stilben-Dampf $^2/_3$atomig.					$^3/_2$	8,3298

Zersetzungen. 1. Gibt, kurze Zeit mit *Salpetersäure* gekocht, ein gelbes Harz, welches gewaschen und getrocknet 73,4 Proc. C und 4,8 Proc. H hält, also aus Nitrostilben besteht, dem etwas Binitrostilben beigemengt ist. (Die Formel $C^{28}XH^{11}$ verlangt 74,66 Proc. C und 4,89 Proc. H.) Wird das Kochen mit Salpetersäure noch einige Minuten fortgesetzt, so erhält man ein Gemenge, welches mehr Binitrostilben enthält. Laurent fand 67,1 Proc. C und 4,2 Proc. H; die Formel $C^{18}X^{2}H^{10}$ verlangt 61,49 Proc. C und 3,70 Proc. H. Bei $^1/_4$stündigem Kochen entsteht aufser dem gelben Harz noch Nitrostilbensäure. — 2. Wird

*) Da bei diesen Verbindungen das im Handbuche befolgte System sich nicht streng durchführen lässt, so ist bei ihrer Zusammenstellung auf ihre Abstammung Rücksicht genommen.

durch verdünnte *Chrom*säure nicht zersetzt; beim Erwärmen mit concentrirter Säure findet heftige Einwirkung statt unter Bildung von Bittermandelöl. — 3. Gibt mit *Brom* unter Entwicklung von Hydrobromdämpfen Hydrobrom-Bromstilben. — 4. *Chlorgas* wird von geschmolzenem Stilben anfangs ohne Entwicklung von Salzsäure absorbirt; wird das Einleiten von Chlor fortgesetzt und zugleich die Temperatur erhöht, so entweicht Salzsäure und es entsteht ein Gemenge von α und β Hydrochlor-Chlorstilben, Hydrochlor-Bichlorstilben und eine ölartige Chlorverbindung.

Verbindungen. Löst sich in concentrirtem Vitriolöl, die Lösung liefert ein lösliches Barytsalz.

Löst sich in Aether leichter als in Weingeist.

Schwefelbenzen. $C^{28}H^{12}S^4$.

LAURENT (1841). *N. Ann. Chim. Phys.* 1, 292; *Ann. Pharm.* 38, 320. — *Rev. scient.* 16, 373; *J. pr. Chem.* 35, 418.
ROCHLEDER. *Ann. Pharm.* 37, 346.
CAHOURS. *Compt. rend.* 25, 457.

Sulfobenzoylwasserstoff, Hydrure de sulfobenzoïle.

Bildung. Beim Einwirken von Hydrothionammoniak auf Bittermandelöl ($2C^{24}H^6O^2 + 4HS = C^{28}H^{12}S^4 + 4HO$), LAURENT, ROCHLEDER (VI, 17), oder von Hydrothion auf Hydrobenzamid. CAHOURS ($2C^{42}N^2H^{18} + 12HS = 3C^{28}H^{12}S^4 + 4NH^3$).

Darstellung. 1. Man löst 1 Maafs Bittermandelöl in 8 bis 10 Maafs Weingeist und setzt allmälig 1 Maafs Hydrothionammoniak zu; die Flüssigkeit setzt nach einigen Minuten ein mehlähnliches Pulver von Schwefelbenzen ab. Oder man erhitzt eine weingeistige Lösung von Bittermandelöl zum Kochen und fügt kleine Mengen Einfach- oder Zweifach-Hydrothionammoniak zu; nach einigen Secunden scheidet sich ein weifser Niederschlag aus, der durch Waschen mit Weingeist gereinigt wird. Die weingeistige Lösung hält geringe Mengen Sulfazobenzoylwasserstoff. — Die Darstellung gelingt nicht immer. LAURENT. — 2. Man leitet durch die weingeistige Lösung von Hydrobenzamid Hydrothion im Ueberschuss; die Flüssigkeit setzt in der Ruhe Schwefelbenzen ab. CAHOURS.

Eigenschaften. Weifses Pulver, LAURENT, ROCHLEDER, aus mikroskopischen Körnern bestehend, LAURENT. Erweicht zwischen 90 und 95°. Vorsichtig nur bis zum Schmelzen erhitzt, erstarrt es beim Erkalten zur durchsichtigen, nicht krystallischen Masse. Geruchlos, ertheilt aber den Fingern einen lange anhaltenden widrigen Zwiebelgeruch. LAURENT.

			LAURENT.
28 C	168	68,89	68,71
12 H	12	4,92	5,21
4 S	64	26,19	25,86
$C^{28}H^{12}S^4$	244	100,00	99,78

Polymer mit Sulfobenzol. [Ist vielleicht $C^{42}H^{18}S^6$, wodurch die Bildung aus Hydrobenzamid einen einfachern Ausdruck erhält: $C^{42}N^2H^{18} + 8HS = C^{42}H^{18}S^6 + 2(NH^3,HS)$. L.]

Zersetzungen. 1. Wird, über den Schmelzpunct erhitzt, rothgelb und erstarrt zu einer krystallischen, aus Zersetzungsproducten bestehenden Masse. LAURENT, ROCHLEDER. Einige Zeit im Schmelzen erhalten, entwickelt es Hydrothion und etwas Schwefelkohlenstoff; wenn nach dem Entweichen von Hydrothion die Hitze bedeutend gesteigert wird, so sublimiren zuerst Schuppen von Stilben, später Nadeln von Thionessal ($2C^{28}H^{12}S^4 = 3HS + 2CS^2 + C^{28}H^{12} + C^{26}H^9S$). LAURENT. — 2. Verbrennt mit sehr widrigem Geruch und leuchtender rufsender Flamme. LAURENT, ROCHLEDER. — 3. Zersetzt sich mit erwärmter *Salpetersäure* unter lebhafter Entwicklung rother Dämpfe und Ausscheidung von Schwefel. ROCHLEDER. Gibt bei gelindem Erwärmen mit Salpetersäure unter heftiger Einwirkung Schwefelsäure und Bittermandelöl oder Benzoesäure. LAURENT. — 4. Wird von kaltem Vitriolöl nicht angegriffen, beim Erwärmen mit carminrother Farbe gelöst, LAURENT, ROCHLEDER, die Lösung wird durch Wasser unter Ausscheidung von Flocken entfärbt. [Entstand wohl Benzilsäure? L.] — 5. Gibt mit *Brom* unter Entwicklung von Hydrobrom eine ölige Masse. LAURENT. Schmilzt mit *Iod* zur braunen Masse zusammen, die sich in Weingeist mit gelber Farbe löst. ROCHLEDER. — 6. Entwickelt beim Kochen mit *Salzsäure* etwas Hydrothion. LAURENT. — 7. Bildet mit schmelzendem *Kalihydrat* eine rothe Masse, woraus sich dicke Nebel entwickeln, die wie die Producte der trocknen Destillation zu farnkrautähnlichen Krystallen sublimiren. ROCHLEDER. Wird durch weingeistiges Kali langsam zersetzt; aus der Lösung fällt Wasser ein röthliches Oel, welches mit Salpetersäure einen Körper gibt, der keine Benzoesäure zu sein scheint. Mit der alkalischen Lösung entwickeln freie Säuren Hydrothion. LAURENT.

Löst sich nicht in Wasser und Weingeist. LAURENT. Löst sich bei anhaltendem Kochen mit wässrigem Weingeist reichlich mit gelber Farbe, ohne beim Erkalten etwas abzusetzen. Beim Kochen entwickelt sich Hydrothion. ROCHLEDER.

Gibt mit *Aether* schnell eine durchsichtige Flüssigkeit, die sich in geringen Mengen im übrigen Aether löst und durch Weingeist wieder in mehlähnliches Pulver verwandelt wird. LAURENT.

Hydrobrom-Bromstilben.

$$C^{28}H^{12}Br^2 = C^{28}BrH^{11},HBr.$$

LAURENT. *Rev. scient.* 16, 373; *J. pr. Chem.* 35, 424.

Bromure de stilbène.

Entsteht beim Einwirken von Brom auf Stilben unter Entwicklung von Hydrobrom als weifses, in Weingeist und Aether unlösliches Pulver, welches durch Waschen mit Aether gereinigt wird.

			LAURENT.
28 C	108	49,41	48,2
2 Br	160	47,06	
12 H	12	3,53	3,3
$C^{28}Br^2H^{12}$	340	100,00	

Die analysirte Substanz enthielt nach LAURENT ohne Zweifel Hydrobrom-Bibromstilben, $C^{28}Br^2H^{11},HBr$, beigemengt, wodurch die Abweichung der Analyse von der Rechnung, wie auch die bei der Bildung stattfindende Entwicklung von Hydrobrom erklärt wird.

Entwickelt beim Erhitzen Hydrobrom und sehr wenig freies Brom.

Chlorstilben. $C^{28}ClH^{11}$.

LAURENT. *Rev. scientif.* 16, 373; *J. pr. Chem.* 35, 425.

Chlostilbase.

Entsteht beim Einwirken von weingeistigem Kali auf Hydrochlor-Chlorstilben und bildet wie dieses zwei Modificationen α und β.

α. Beim Kochen von Hydrochlor-Chlorstilben α mit weingeistigem Kali entsteht Chlorkalium und Chlorstilben α, welches durch Wasser als unzersetzt destillirbares Oel ausgefällt wird. In Weingeist und Aether löslich.

			LAURENT.
28 C	168	78,25	77,0
Cl	35,4	16,52	
11 H	11	5,13	5,3
$C^{28}ClH^{11}$	214,4	100,00	

β. Beim Kochen von Hydrochlor-Chlorstilben β mit weingeistigem Kali entsteht ein ohne Zersetzung destillirbares Oel von ohne Zweifel derselben Zusammensetzung wie α.

Brom-Chlorstilben. — $C^{28}ClH^{11},Br^2$. — α. Chlorstilben α verbindet sich unmittelbar mit Brom zu einem festen Körper, welcher durch Auflösen in kochendem Aether und freiwilliges Verdunsten der Lösung krystallisch erhalten wird. Bildet kleine 6seitige, mit 2 Flächen zugespitzte Säulen. Löst sich wenig in Weingeist und Aether.

β. Beim Uebergiefsen von Chlorstilben β mit Brom bildet sich eine feste Masse, welche nach dem Auflösen in kochendem Aether bei freiwilligem Verdunsten der Lösung undeutliche Krystalle liefert, die bei der Destillation Brom, Hydrobrom und nadelförmig krystallisirende Verbindungen geben.

			LAURENT.	
			α.	β.
28 C	168	44,87	43,5	46,30
2 Br	160	42,74		
Cl	35,4	9,45		
11 H	11	2,94	3,0	3,05
$C^{28}Br^2ClH^{11}$	374,4	100,00		

Hydrochlor-Chlorstilben.
$C^{28}H^{12}Cl^2 = C^{28}H^{11}Cl,HCl$.

LAURENT (1844). *Rev. scient.* 16, 373; *J. pr. Chem.* 35, 422.

Chlorure de stilbène.

Bildung. Entsteht beim Einwirken von Chlorgas auf geschmolzenes Stilben in 2 isomeren Modificationen.

α. Wird das Product vor der Einwirkung von Chlorgas auf geschmolzenes Stilben (VI, 132) mit kaltem Aether behandelt, so bleibt *α* Hydrochlor-Chlorstilben zurück und wird durch Auflösen in kochendem Aether bei langsamem freiwilligen Verdunsten der Lösung in schönen 2- u. 1-gliedrigen Krystallen erhalten. (— P, ∞P, ∞P∞.) *Fig.* 114 ohne t; *α* : m = 106° 31'; u : m = 109°. Lässt sich zum Theil ohne Zersetzung verflüchtigen, aber bei stärkerer Hitze entsteht Salzsäure und ein ölartiger Körper. Wird durch kochendes weingeistiges Kali in Chlorstilben *α* verwandelt. — Wenig in Aether, fast gar nicht in Weingeist löslich.

β. Wird die von *α* getrennte ätherische Lösung mit Weingeist gemischt der freiwilligen Verdunstung überlassen, so krystallisiren 8seitige Tafeln von *β* Hydrochlor-Chlorstilben und matte Linsen von Hydrochlor-Bichlorstilben, während die ölige Verbindung gelöst bleibt. Die 8seitigen Tafeln werden herausgelesen und aus Aetherweingeist umkrystallisirt. — Farblose, durchsichtige, schwach perlglänzende Tafeln des 2- u. 2-gliedrigen Systems. *Fig.* 48 ohne die schmale Fläche und mit vorherrschender Fläche p (P, P̆∞, oP̄). p : y = etwa 103°; p : i etwa 112°; p : a etwa 110°. Gibt beim Kochen mit weingeistigem Kali Chlorstilben *β*. — Löst sich leicht in Weingeist, noch leichter in Aether.

			Laurent.	
			α.	*β*.
28 C	168	66,99	66,32	66,82
2 Cl	70,8	28,23		
12 H	12	4,78	4,84	4,83
$C^{28}Cl^2H^{12}$	250,8	100,00		

Hydrochlor-Bichlorstilben.

$$C^{28}Cl^3H^{11} = C^{28}Cl^2H^{10},ClH.$$

Laurent.

Chlorure de chlostilbase.

Bildung und Darstellung s. oben bei Hydrochlor-Chlorstilben *β*.

Aus dem Gemenge von Hydrochlor-Chlorstilben und Hydrochlor-Bichlorstilben werden die matten linsenförmigen Krystalle ausgelesen und aus Aetherweingeist durch freiwilliges Verdunsten umkrystallisirt oder das Gemenge wird aus Aether wiederholt umkrystallisirt und hierdurch das Hydrochlor-Bichlorstilben von dem in Aether leichter löslichen Hydrochlorstilben *β* getrennt. Weifse undurchsichtige Linsen. Schmilzt bei 85°.

			Laurent.
28 C	168	58,91	59,27
3 Cl	106,2	37,23	
11 H	11	3,86	3,90
$C^{28}Cl^3H^{11}$	285,2	100,00	

Ist nach Laurent $C^{28}H^{11}Cl,Cl^2$.

Gibt beim Kochen mit weingeistigem Kali Chlorkalium und ein chlorhaltiges Oel.

Löst sich in Aether etwas weniger als Hydrochlor-Chlorstilben.

Nitrostilbensäure.

$C^{28}NH^{11}O^{14} = C^{28}XH^{11}O^{10}$.

LAURENT. *Rev. scient.* 16, 373; *J. pr. Chem.* 35, 428.

Acide nitrostilbique.

Wenn Stilben eine Viertelstunde lang mit Salpetersäure gekocht wird, so entsteht neben der harzigen Nitroverbindung (VI, 132) eine saure Flüssigkeit, welche decanthirt und mit etwas Wasser verdünnt beim Erkalten ein leichtes gelbliches Krystallpulver ausscheidet; dieses wird mit verdünntem Ammoniak ausgezogen, aus dem Filtrat die Säure durch Salpetersäure gefällt, gewaschen und getrocknet.

Gelbliches Krystallpulver, schmilzt bei stärkerer Hitze als Nitrobenzoesäure und sublimirt in Schuppen.

			LAURENT.
28 C	168	55,08	54,7
N	14	4,50	4,6
11 H	11	3,69	4,6
14 O	112	36,73	37,1
$C^{28}NH^{11}O^{14}$	305	100,00	100,0

Löst sich kaum in Wasser, leichter in Weingeist, noch leichter in Aether.

Nitrostilbensaures Silberoxyd. — Durch Fällen der Lösung der Säure in Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd; hält 41,0 Proc. Silber, entsprechend der Formel $C^{28}XH^{0}Ag^{2}O^{10}$ (welche 41,60 verlangt).

Benzoïn. $C^{28}H^{12}O^4$.

ROBIQUET. *Ann. Chim. Phys.* 21, 254; *N. Tr.* 7, 235.
ROBIQUET u. BOUTRON CHARLARD. *Ann. Chim. Phys.* 44, 364; *Pogg.* 20, 494.
BONASTRE *J. Pharm.* 16, 519; *N. Tr.* 23, 2, 184.
WÖHLER u. LIEBIG. *Ann. Pharm.* 3, 276; *Pogg.* 26, 474.
LAURENT. *Ann. Chim. Phys.* 59, 402; *Ann. Pharm.* 17, 881; *Pogg.* 36, 497.
— *Ann. Chim. Phys.* 66, 193.
ZININ. *Ann. Pharm.* 34, 186.
GERHARDT. *Rev. scient.* 10, 371.

Bittermandelölcampher. — Zuerst von WÖHLER u. LIEBIG 1832 genauer untersucht.

Bildung. 1. Findet sich zuweilen mit Benzimid im rohen Bittermandelöl. LAURENT. — Blausäurehaltiges Bittermandelöl bildet an der Luft neben Benzoesäure eine nicht saure, gelbe, krystallische Materie. ROBIQUET. — Bei der Destillation von Bittermandelöl mit Brunnenwasser fand BONASTRE im Rückstand eine harzähnliche Materie, welche nach LAURENT aus Bittermandelöl, Benzimid und Benzoin bestand.

2. Durch wässriges oder weingeistiges Kali, besonders bei Gegenwart von Cyankalium oder durch reines Cyankalium, wird Bittermandelöl in Benzoin verwandelt. (Vergl. VI, 16.)

Darstellung. 1. Das beim Rectificiren des rohen Bittermandelöls mit Kali oder Kalk im Rückstand bleibende Benzoin wird mit Salzsäure gereinigt und aus Weingeist krystallisirt. — 2. Man schüttelt 1 Th. rohes Bittermandelöl mit einer Lösung von 3 Th. Kalihydrat in 12 Th. Wasser in einer verschlossenen, ganz damit gefüllten Flasche. Nach 3 Tagen scheiden sich sehr kleine Krystallblättchen

ab, die beim Schütteln vom Oel aufgenommen werden; nach 14 Tagen ist es so damit beladen, dass es dick wird, nach 4 Wochen wird es ganz fest. Die ausgeschiedenen Blättchen werden von der Flüssigkeit abfiltrirt. ROBIQUET u. B. CHARLARD. — 3. Man sättigt Wasser mit rohem Bittermandelöl und setzt etwas Kali zu; nach einigen Tagen scheiden sich feine Nadeln von Benzoïn aus. WÖHLER u. LIEBIG. Ebenso verhält sich eine Auflösung des Oels in Baryt- oder Kalkwasser. ZININ. — 4. Man löst Blausäure-haltiges Bittermandelöl in heifsem gesättigten weingeistigen Kali; das Gemisch gesteht nach einigen Minuten zur gelben festen Krystallmasse von nur durch etwas Kali und einer harzigen Materie verunreinigtem Benzoïn, welches leicht durch Krystallisiren aus heifsem Weingeist gereinigt wird. Man erhält eine dem angewandten Bittermandelöl fast gleiche Menge Benzoïn. Wenn der Blausäuregehalt zu grofs ist, so bleibt das Gemisch lange flüssig, bräunt sich und gesteht käseartig, indem Benzimid entsteht. Wenn eine Probe mit weingeistigem Kali zu wenig Benzoïn gibt, so ist es besser, reines Bittermandelöl darzustellen und dieses nach 5. zu behandeln. ZININ. — 5. Reines Bittermandelöl verwandelt sich mit schwacher weingeistiger Lösung von Cyankalium oder mit weingeistigem Kali, dem einige Tropfen Blausäure zugesetzt sind, fast eben so leicht in Benzoïn. ZININ.

Eigenschaften. Durchsichtige, stark glänzende, regulär sechsseitige Säulen, zuweilen mit 3 Rhomboederflächen. Schmilzt bei 120° zur farblosen, grofsblättrig-strahlig erstarrenden Flüssigkeit. Kocht bei starkem Erhitzen und verdampft unzersetzt. Geschmacklos und geruchlos.

			WÖHLER u. LIEBIG.	LAURENT.
28 C	168	79,24	79,08	78,65
12 H	12	5,65	5,69	5,77
4 O	32	15,11	15,23	15,58
$C^{28}H^{12}O^4$	212	100,00	100,00	100,00

Isomer mit Benzoebenzester und polymer mit Bittermandelöl. — Lässt sich als Aldid der Benzilsäure betrachten. LAURENT (*Methode de chimie* 108).

Zersetzungen. 1. Der Dampf durch ein glühendes Rohr geleitet verwandelt sich in Bittermandelöl. GERHARDT (*Traité* 3, 277). [? J. L.] — 2. Verbrennt an der Luft mit heller leuchtender Flamme. — 3. Gibt mit *Chlorgas* in der Wärme Benzil und Salzsäure ($C^{28}H^{12}O^4 + 2Cl = C^{28}H^{10}O^4 + 2HCl$). LAURENT. — 4. Erhitzt sich mit *Brom* zum Kochen und entwickelt viel Hydrobromsäure; nach dem Verjagen des überschüssigen Broms durch Erwärmen bleibt eine braune, zähe, wie Brombenzoyl rauchende Flüssigkeit, die aber nicht wie dieses fest wird. Löst man sie in Alkali und fügt Salzsäure hinzu, so scheiden sich aus feinen Nadeln bestehende Flocken aus, die weder Benzoïn noch Benzoesäure sind. WÖHLER u. LIEBIG. [Wohl Benzil. L.] — 5. Gibt beim Erwärmen mit starkem *Salpetersäure* Benzil unter Entwicklung von salpetriger Säure. ($C^{28}H^{12}O^4 + NO^5 = C^{28}H^{10}O^4 + 2HO + NO^3$.) ZININ. — 6. Wird von *Fünffach-Chlorphosphor* heftig angegriffen unter Bildung von Chlorphosphorsäure und verschiedenen schwierig rein zu erhaltenden Producten. CAHOURS (*N. Ann. Chim. Phys.* 23, 351). — 7. Gibt mit *Vitriolöl* eine veilchenblaue Lösung, die bald braun, beim Erwärmen grün und unter Entwicklung von schwefliger Säure schwarz wird. WÖHLER u. LIEBIG. — 8. Wird von kochender *Kali*lauge

nicht verändert. WÖHLER u. LIEBIG. Beim Kochen mit weingeistigem Kali entsteht Benzilsäure [neben einem nach Naphtalin riechenden flüchtigen Körper, J. L.] (unter Wasserstoffentwicklung, GERHARDT *Traité* 3, 277). Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht unter Wasserstoffentwicklung Benzoesäure. WÖHLER u. LIEBIG. — 9. Bildet mit wässrigem Ammoniak in 2 Monaten Benzoinamid, mit weingeistigem Ammoniak Benzoinam, Benzoinamid und verschiedene schwer rein zu erhaltene Körper. LAURENT leitete in Benzoin unter absolutem Weingeist Ammoniakgas; nach 4 bis 5 Monaten enthielt das Gemenge 1. Benzoinam; 2. einen in rhombischen Tafeln krystallisirenden Körper, in 800—1000 Th. Weingeist löslich; 3. mikroskopische Nadeln, welche Benzoinamid zu sein schienen; 4. Krystallkörner, ziemlich leicht löslich in Weingeist; 5. ein weiches Harz, leicht in Weingeist, sehr leicht in Aether löslich; 5 und ein Theil von 4 blieben in der Flüssigkeit gelöst. Hydrothionammoniak scheint auf Benzoin nicht zu wirken. LAURENT.

Verbindungen. Löst sich nicht in kaltem Wasser, wenig in kochendem, beim Erkalten in feinen Nadeln krystallisirend. WÖHLER u. LIEBIG.

Löst sich in heifsem Weingeist leichter als in kaltem. WÖHLER u. LIEBIG.

Stilbinige Säure. $C^{30}H^{12}O^{6}$?

ROBIQUET u. BOUTRON CHARLARD (1830). *Ann. Chim. Phys.* 44, 371.
LIEBIG u. WINKLER. *Ann. Pharm.* 18, 324; *Pogg.* 41, 389.
LIEBIG u. PELOUZE. *Ann. Pharm.* 19, 289; *Ann. Chim. Phys.* 63, 145.
LAURENT. *Ann. Chim. Phys.* 65, 193; *J. pr. Chem.* 12, 416. — *N Ann. Chim. Phys.* 1, 309; *Ann. Pharm.* 38, 335. — *Rev. scient.* 10, 120; *J. pr. Chem.* 27, 310. — *Rev. scient.* 16, 373; *J. pr. Chem.* 35, 429. — *Compt. rend* 22, 789.
LAURENT u. GERHARDT. *Compt. chim.* 1850, 117.

Benzoesaures Bittermandelöl, *benzoesaurer Benzoïlwasserstoff*, *Benzoate d'hydrure de benzoïle*, *Acide stilbeux*, *Suroxide de stilbène.* — Scheint zuerst von STANGE in mit Chlorgas behandeltem Bittermandelöl beobachtet zu sein (*Repert.* 14, 369), wurde als ein eigenthümlicher vom Benzoin verschiedener Körper zuerst von LIEBIG u. WINKLER erkannt.

Bildung. Beim Behandeln von Blausäure-haltigem Bittermandelöl, Pfirsichkernöl oder Kirschlorbeeröl mit feuchtem Chlorgas, ROBIQUET u. BOUTRON CHARLARD, LIEBIG u. WINKLER, LAURENT — oder mit rauchendem Vitriolöl, LAURENT — oder mit Chlorschwefel, LAURENT.

Darstellung. 1. Feuchtes Chlorgas wird von Bittermandelöl (oder Kirschlorbeeröl) unter bedeutender Wärmeentwicklung absorbirt; die mit Chlor gesättigte klare grünlichgelbe Flüssigkeit scheidet beim Erkalten nach einigen Stunden kleine Krystalle aus, die oft das Ganze allmälig zur festen Masse erstarren machen. Wird diese mit Aether behandelt, so bleibt ein weifses Krystallpulver ungelöst. ROBIQUET u. B. CHARLARD, LIEBIG u. WINKLER. — 2. Beim Vermischen von 3 Maafs käuflichem Bittermandelöl mit 1 Maafs rauchendem Vitriolöl findet starke Erhitzung statt, die braune Flüssigkeit wird dick, und gesteht in der Kälte zur krystallischen Masse, die mit Wasser geschüttelt 2 Schichten liefert; die untere ist Schwefelsäure und etwas Mandelsäure, die obere ist halb fest und liefert nach dem Behandeln mit wenig Aetherweingeist, der etwas unverändert gebliebenes Bitter-

mandelöl aufnimmt, ein weifses Krystallpulver, welches beim Krystallisiren aus heifsem Weingeist entweder rectanguläre Säulen oder feine Nadeln gibt. LAURENT. — 3. Bittermandelöl, welches nach 2. behandelt, nichts lieferte, wurde nach der Behandlung mit Vitriolöl sogleich mit Aether versetzt und darauf allmälig mit Ammoniak neutralisirt; es schied sich eine Oelschicht ab, welche nach einiger Zeit erstarrte und mit Weingeist gekocht rectanguläre Säulen gab. LAURENT. — 4. Bittermandelöl erhitzt sich stark mit Chlorschwefel, indem Salzsäure entweicht; wird nach 24 Stunden das ölige, einige Nadeln haltende Product mit einem Gemisch von Aether und weingeistigem Ammoniak behandelt, so entstehen 3 Schichten: die untere ist eine dicke, hauptsächlich aus Schwefel bestehende Masse, die mittlere eine weingeistige Lösung von Salmiak, die obere eine ätherische Lösung von unverändertem Oel und stilbiniger Säure. LAURENT.

Eigenschaften. Krystallisirt in zwei verschiedenen Formen: nach 1, 3 oder 4 und zuweilen nach 2 dargestellt, in blendend weifsen, durchsichtigen rectangulären Säulen, deren Endflächen durch zwei Flächen ersetzt sind, die sich stumpfwinklig schneiden und auf die horizontalen Kanten der Säule aufgesetzt sind; meistens ist die eine Fläche vorherrschend und gibt dem Krystall das Ansehn einer schiefen rectangulären Säule. LIEBIG u. WINKLER, LAURENT. Nach 2 erhält man zuweilen kleine rhomboidische Säulen, deren Endflächen durch 2 Flächen ersetzt sind, die sich unter spitzem Winkel schneiden und auf die Kanten der Säule aufgesetzt sind. LAURENT. Die beiden Krystallformen lassen sich durch Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist nicht in einander überführen; wenn aber die rectangulären Krystalle einige Augenblicke im Schmelzen erhalten und dann in heifsem Weingeist gelöst werden, so gibt die Lösung beim Erkalten die rhomboidischen Säulen LAURENT. Schmilzt in der Wärme (bei ungefähr 160°), ROBIQUET u. B. CHARLARD, ohne zu verdampfen, und erstarrt beim Erkalten zur undurchsichtig strahligen Masse oder zum durchsichtigen Gummi. LAURENT. Geschmacklos und fast geruchlos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben.

Formeln und Berechnungen nach

I.		LIEBIG.	II.		LAURENT.
42 C	252	75,45	56 C	336	76,36
18 H	18	5,39	24 H	24	5,46
8 O	64	19,16	10 O	80	18,18
$C^{42}H^{18}O^8$	334	100,00	$C^{56}H^{24}O^{10}$	440	100,00

III.	LAURENT u. GERHARDT.		IV.		
44 C	264	76,30	30 C	180	75,0
18 H	18	5,20	12 H	12	5,0
8 O	64	18,50	6 O	48	20,0
$C^{44}H^{18}O^8$	346	100,00	$C^{30}H^{12}O^6$	240	100,0

Analysen nach

	LIEBIG.			LIEBIG u. PELOUZE.	LAURENT.					
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k
C	74,59	74,86	74,92	75,27	74,2	74,4	74,6	75,0	75,82	76,20
H	5,42	5,66	5,69	5,64	5,6	5,4	5,3	5,4	5,47	5,45

Zu den Analysen a, b, c, d und k war die Substanz nach 1, zu e, f, g, h und i nach 2 dargestellt, die Analyse i wurde von LAURENT 8 Jahre später als seine übrigen gemacht. — Die Berechnung I ist auf die Analysen a—h gegründet und betrachtet die Substanz als benzoesaures Bittermandelöl, $2C^{14}H^6O^2,C^{14}H^6O^4$; II gründet sich auf die Analysen i und k und nimmt die Formel $3C^{14}H^6O^2,C^{14}H^6O^4$ an. LAURENT u. GERHARDT bemerken (*Compt. chim.* 1850, 117), dass durch diese Ansichten nicht die Bildung durch Vitriolöl erklärt wird und vermuthen, dass die Bildung unter Mitwirkung der Blausäure (ähnlich wie die Bildung der Mandelsäure) nach der Gleichung $3C^{14}H^6O^2 + C^2NH + 2HO = C^{44}H^{18}O^8 - NH^3$ geschähe (Berechnung III); zugleich machen sie auf die Zersetzung 4 aufmerksam. Die Berechnung IV passt besser zu den meisten Analysen; hiernach wäre durch die Einwirkung des Vitriolöls oder der durch das feuchte Chlorgas entstandenen Salzsäure aus der Blausäure Ameisensäure entstanden, welche sich mit 2 At. Bittermandelöl oder 1 At. Benzoin gepaart hat unter Ausscheidung von 2 At. Wasser ($C^{30}H^{12}O^6 = 2C^{14}H^6O^2 + C^2H^2O^4 - 2Aq.$) (Vergl. Zersetzung 4 und die Kaliverbindung.) — Die Bildung von Benzoesäure beim Erhitzen mit weingeistigem Kali zwingt nicht zu der Annahme, dass die Verbindung Benzoesäure hält, da auch Bittermandelöl auf diese Weise Benzoesäure liefert (VI, 16).

Zersetzungen. 1. Gibt beim Destilliren zuerst ein gelbliches, dann ein grünliches Oel, das sich in Aether löst, indem längliche Blättchen zurückbleiben. LAURENT. — 2. *Chlorgas* durch die geschmolzene stilbinige Säure geleitet, bildet Salzsäure und ein Oel, welches erst nach längerer Zeit theilweise gesteht und beim Kochen mit Wasser sich theilweise löst; die Lösung gibt beim Erkalten kleine gerade rectanguläre Säulen, die nach dem Schmelzen ebenso krystallisiren, ohne grün gesäumte Flamme verbrennen — also kein Chlor halten — sich ohne Zersetzung verdampfen lassen [also keine Mandelsäure sind, L.] und mit Salpetersäure eine Lösung geben, die beim Abdampfen eine in Weingeist und Aether, so wie in Ammoniak lösliche Materie liefert, die aber keine bestimmte Verbindung zu sein scheint. Der in kochendem Wasser unlösliche Theil des Oels löst sich in Weingeist und in Aether und auch gröfstentheils in kochendem Kali. Die noch heifse kalische Lösung gibt beim Sättigen mit Säuren einen krystallisch blättrigen Niederschlag, der beim Erwärmen schmilzt, beim Erkalten faserig erstarrt, sich in Weingeist und Aether löst, aber keine Benzoesäure ist. [Stilbesinsäure? L.] LAURENT. — 3. Wird durch kochende *Salpetersäure* schwierig zersetzt; die Lösung hält keine Benzoesäure. LAURENT. — 4. Entwickelt beim Erwärmen mit *Vitriolöl* Kohlenoxydgas; aus dem Rückstand wird durch Wasser eine dicke braune Masse ausgeschieden, die nach bittern Mandeln riecht und sich theilweise in Ammoniak löst. — 5. Gibt beim Kochen mit weingeistigem *Kali* benzoesaures Kali. LIEBIG. — 6. Bleibt in Berührung mit weingeistigem Ammoniak unverändert. LAURENT.

Verbindungen. Stilbinigsaures Kali. Bildet sich mittelst sehr starker Kalilauge als ölige Flüssigkeit, welche an der Luft 8 bis 10 Proc. Wasser verliert und zur faserigen Masse gesteht, die etwas über 100° unter Verlust von 25 Proc. Wasser (ungefähr 10 At.) eine feste aufgeblähte Masse gibt, welche 17,1 Proc. Kali hält.

	Bei 100°.		LAURENT.
$C^{30}H^{11}O^5$	231	83,04	
KO	47,2	16,96	17,1
$C^{30}H^{11}KO^6$	278,2	100,00	

Wäre die Verbindung $C^{42}H^{17}KO^8$ (nach I), so müsste sie 12,68 Proc. KO geben, während die Formel $C^{56}H^{22}K^2O^{10}$ (nach II) (oder nach LAURENT

$C^{28}H^{11}KO^5$) 18,28 Proc. KO und die Formel $C^{44}H^{17}KO^8$ (nach III) 12 Proc. KO verlangt.

Die stilbinige Säure löst sich nicht in kaltem, reichlich in heifsem *Weingeist*, leicht in *Aether*.

Stilbesinsäure.

LAURENT. *Rev. scient.* 16, 387; *J. pr Chem.* 35, 430.
LAURENT u. GERHARDT. *Compt. chim.* 1850, 117.

Acide stilbeseux, Suroxide de stilbèse.

Wird Bittermandelöl mit Chlorgas behandelt, zuletzt unter Mitwirkung von Wärme, so gesteht das Ganze beim Erkalten zu einem krystallischen Gemenge von Benzoesäure, Stilbesinsäure, einem in feinen Nadeln krystallisirenden Körper und Chlorbenzoyl. Wenn man das Chlorbenzoyl in einem mit grobem Glaspulver verstopften Trichter abtropfen lässt, die Masse zwischen Fliefspapier presst und mit kaltem Aetherweingeist behandelt, so bleibt Stilbesinsäure zurück und wird durch Lösen in kochendem Aether beim langsamen freiwilligen Verdunsten der Lösung krystallisirt erhalten.

Schiefe rhombische Säulen, *Fig.* 84 ohne f und i, *Fig.* 84 ohne f und m. i : m = 126° 30′; m : u = 138°; u : u = 96°; α : m = 96°. Schmilzt bei 145° und erstarrt, wenn nicht Alles geschmolzen war, bei derselben Temperatur, nach vollständigem Schmelzen aber erst bei gewöhnlicher Temperatur zum durchsichtigen Gummi, das bei vorsichtigem Erhitzen langsam in undurchsichtigen strahligen Warzen krystallisirt.

			LAURENT.
28 C	168	71,80	71,58
10 H	10	4,28	4,33
7 C	56	23,92	24,09
$C^{28}H^{10}O^7$	234	100,00	100,00

LAURENT nimmt an, dass bei der Bildung der Stilbesinsäure 2 At. Bittermandelöl 1 At. Sauerstoff aufgenommen haben, um stilbinige Säure zu bilden, und dass dann in dieser 2 At. H mit O vertauscht sind, indem zugleich Wasser zersetzt wurde; denn obgleich trocknes Chlorgas angewendet war, so hatten doch die Salzsäuredämpfe über dem Oel an der Luft Wasser condensirt. Diese Ansicht nimmt keine Rücksicht auf die Zersetzung durch Vitriolöl. — Nach LAURENT u. GERHARDT ist, wie bei der Bildung der stilbinigen Säure, auch bei der der Stilbesinsäure die im Bittermandelöl enthaltene Blausäure von Einfluss; etwas Bestimmteres scheint sich zur Zeit nicht feststellen zu lassen.

Liefert beim Destilliren ein Oel, welches beim Erkalten Krystalle ausscheidet, die ein Zersetzungsproduct zu sein scheinen. LAURENT. — Entwickelt beim Erwärmen mit Vitriolöl Kohlenoxydgas; aus dem Rückstande wird durch Wasser Benzoesäure ausgeschieden. LAURENT u. GERHARDT. — Löst sich in *Kali* und *Ammoniak* und wird daraus durch Wasser wieder gefällt. LAURENT.

Stilbesinsaures Silberoxyd. Die kochende Lösung in Ammoniak gibt mit salpetersaurem Silberoxyd glänzende Schuppen. LAURENT.

			LAURENT.
$C^{28}H^8O^7$	232	51,79	
2 Ag	216	48,21	48,7
$C^{28}H^8Ag^2O^7$	448	100,00	

Löst sich sehr wenig in Weingeist und in Aether. Die Lösung röthet nicht Lackmus. LAURENT.

Die bei der Darstellung der Stilbesinsäure erhaltene Lösung in Aetherweingeist gibt beim Verdunsten Benzoesäure und feine Nadeln; diese durch verdünntes Ammoniak von der Benzoesäure befreit und durch Umkrystallisiren aus kaltem Aether gereinigt, bilden glänzende, lange, büschelförmig vereinigte, nadelförmige Krystalle, die nach dem Schmelzen zu einer amorphen Masse gestehen, welche bei gelindem Erwärmen in mikroskopischen kugligen Wärzchen krystallisirt. Löslich in kochendem Ammoniak, durch Säuren daraus nicht fällbar. LAURENT. Sie geben bei der Destillation eine andere Materie, die in verdrehten Nadeln krystallisirt.

Benzilsäure.

$$C^{28}H^{12}O^6 = C^{28}H^{12}O^2,O^4.$$

LIEBIG (1838). *Ann. Pharm.* 25, 25.
ZININ. *Ann. Pharm.* 31, 329.

Acide stilbique, *Stilbinsäure*.

Bildung und Darstellung. Man setzt zu Benzoin oder [besser J. L.] zu Benzil so lange heifses weingeistiges Kali, bis ein neuer Zusatz keine blaue Färbung mehr hervorbringt, verjagt den Weingeist, verdünnt die alkalische Flüssigkeit mit Wasser, versetzt sie in der Siedhitze mit überschüssiger Salzsäure und filtrirt von dem etwa ausgeschiedenen Oel oder Harz. Das Filtrat wird beim Erkalten milchig und setzt Krystalle der Säure ab. LIEBIG. Man löst so viel Benzil ober Benzoin in kochendem, ziemlich concentrirten weingeistigen Kali, dass die Flüssigkeit noch deutlich alkalisch bleibt, lässt noch so lange kochen, bis eine Probe der Flüssigkeit sich ohne Trübung mit Wasser mischt, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ab, stellt den Rückstand in Kohlensäure-reiche Luft, bis alles Kali mit Kohlensäure gesättigt ist [besser setzt man vor dem Abdampfen erst etwas kohlensaures Ammoniak zu, um das ätzende Kali in kohlensaures zu verwandeln, J. L.], behandelt die Masse mit Weingeist, mischt die vom kohlensauren Kali getrennte Lösung mit Wasser, destillirt den Weingeist ab, kocht mit Thierkohle, bis die Flüssigkeit farblos oder schwach gelblich ist, filtrirt, wäscht die Kohle mit heifsem Wasser und lässt die Flüssigkeit zum Krystallisiren verdampfen. Das krystallisirte Kalisalz wird in Wasser gelöst und die Lösung zu kochender überschüssiger, stark verdünnter Salzsäure gegossen und so lange gekocht, bis die beim Zugiefsen entstandene Trübung völlig verschwindet. Bei langsamem Abkühlen opalisirt die Flüssigkeit und füllt sich mit langen Nadeln der Säure. ZININ.

Eigenschaften. Harte glänzende durchsichtige Nadeln. Geruchlos. Von säuerlich bitterem, metallischen Geschmack. Schmilzt bei 120° zur farblosen Flüssigkeit. ZININ. Reagirt stark sauer.

			LIEBIG.	ZININ.
28 C	168	73,68	73,09	73,14
12 H	12	5,26	5,35	5,31
6 O	48	21,06	21,56	21,54
$C^{28}H^{12}O^6$	228	110,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Wird beim *Erhitzen* über den Schmelzpunct roth, verbreitet einen eigenthümlichen Geruch und entwickelt violettrothen Dampf, der sich zu einem braunrothen Oele verdichtet, welches

brennend scharf schmeckt, sich unverändert überdestilliren lässt, und sich nicht in Wasser, aber leicht mit rother Farbe in Weingeist und Aether löst; die Lösung wird durch Wasser getrübt, aber nicht entfärbt, durch Kali, Ammoniak und Salpetersäure entfärbt, nicht durch Salzsäure oder Schwefelsäure. Zinin. — 2. *Vitriolöl* wird durch Benzilsäure und ihre Salze schön carminroth; die Farbe verschwindet nicht leicht beim Erhitzen, verschwindet bei Zusatz von Wasser, kommt aber beim Eindampfen wieder. Liebig, Zinin. — 3. Gibt mit Fünffach-Chlorphosphor Salzsäure, Chlorphosphorsäure und Chlorbenzil. Cahours. — 4. Benzilsaures Kali entwickelt bei starker Hitze weifse Dämpfe, die sich zu einem farblosen Oel verdichten, welches dem Naphtalin ähnlich riecht, herb und brennend schmeckt, unverändert destillirbar ist, sich leicht in Weingeist löst und daraus durch Wasser gefällt wird. Im Rückstand bleibt kohlensaures Kali und Kohle. Zinin.

Verbindungen. Die Säure löst sich schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser.

Sie löst sich in heifser Salpetersäure, durch Wasser unverändert fällbar. Zinin.

Benzilsaures Kali. — *Darstellung* s. oben. — Farblose durchsichtige Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether. Die wässrige Lösung stark abgedampft, erstarrt zu einer aus schmalen Tafeln bestehenden Masse. Schmilzt über 200° zur farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten fest wird. Wird bei starker Hitze zersetzt (s. oben). Wasserfrei. Hält 17,59 Proc. Kali, ist also $C^{28}H^{11}KO^{6}$. Zinin.

Benzilsaures Bleioxyd — Man tröpfelt in die wässrige Säure Bleizucker, so lange ein Niederschlag entsteht. Weifses Pulver, unveränderlich bei 100°, schmilzt beim Erhitzen zur rothen Flüssigkeit und entwickelt dann violettrothe Dämpfe. Löst sich etwas in heifsem Wasser. Hält 32,87 Proc. Bleioxyd; ist also $C^{28}H^{11}PbO^{6}$. Zinin.

Benzilsaures Silberoxyd. — Man fällt salpetersaures Silberoxyd durch Ammoniak- oder Kali-Salz. Weifses Krystallpulver. Wird bei 100° smalteblau, ohne an Gewicht zu verlieren, nach langer Zeit aber unter angehender Zersetzung braunroth; schmilzt bei stärkerem Erhitzen und entwickelt violettrothe Dämpfe, metallisches Silber lassend. Löst sich etwas in heifsem Wasser.

			Liebig.	Zinin.
Ag	108	32,26	32,25	31,98
28 C	168	50,13		49,53
7 H	7	2,09		3,37
6 O	48	14,32		15,12
$C^{28}H^{7}AgO^{6}$	335	100,00		100,00

Die Säure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Chlorbenzil.

$C^{28}ClH^{11}O^4 = C^{28}ClH^{12}O,O^2$.

Cahours (1849). *N. Ann. Chim. Phys.* 23, 350; *J. pr. Chem.* 45, 146. — Ausz. *Ann. Pharm.* 70, 46.

Chlorure de benzile.

Fünffach-Chlorphosphor wirkt in der Wärme heftig auf Benzilsäure, entwickelt viel Salzsäure und liefert beim Destilliren bei 111° reine Chlorphosphorsäure, und von 250° an Chlorbenzil, welches mit kaltem Wasser gewaschen, durch Chlorcalcium getrocknet und rectificirt wird.

Farblose Flüssigkeit. Schwerer als Wasser. Siedet gegen 270°. Von starkem Geruch.

			Cahours.
28 C	108	68,18	68,39
11 H	11	4,46	4,48
Cl	35,4	14,35	14,00
4 O	32	13,01	13,13
$C^{28}ClH^{11}O^4$	186,4	100,00	100,00

Zersetzt sich bald in feuchter Luft in Salzsäure und Benzilsäure. Gibt mit heifser starker Kalilauge schnell Chlorkalium und benzilsaures Kali. Gibt mit Ammoniakgas und Anilin krystallisirbare Producte (Benzilamid und Benzilanilid?).

Benzil. $C^{28}H^{10}O^4$.

Laurent (1835). *N. Ann. Chim. Phys.* 59, 402; *Ann. Pharm.* 17, 91; *Pogg.* 36, 501; *Rev. scient.* 440; *J. pr. Chem.* 35, 46.
Liebig. *Ann. Pharm.* 25, 25.
Zinin. *Ann. Pharm.* 34, 188. — *J. pr. Chem.* 33, 35.
Gregory. *Compt. chim.* 1845, 308.

Benzoyl, Benzyl.

Bildung. Beim Einwirken von Chlor oder Salpetersäure auf Benzoin. — Gregory erhielt einmal Benzil, als er, um Benzoin darzustellen, Bittermandelöl mit Blausäure und weingeistigem Kali erwärmte.

Darstellung. 1. Man leitet Chlorgas unter geschmolzenes Benzoin, so lange sich Salzsäure entwickelt und lässt aus Weingeist krystallisiren. Laurent. — 2. Man erwärmt gelinde 1 Th. trocknes Benzoin mit 2 Th. starker farbloser Salpetersäure; das Benzoin schmilzt unter starker Entwicklung von salpetriger Säure zum klaren gelben, sich über die Flüssigkeit erhebenden Oel, welches reines Benzil ist. Zinin.

Eigenschaften. Gelblich, fast farblos. Krystallisirt aus der weingeistigen oder ätherischen Lösung beim freiwilligen Verdunsten in regulär 6seitigen Säulen. (P. ∞P. oP oder R. ∞R.) *Fig.* 137, *Fig.* 146: $\sigma : \sigma = 120°$; r^1 u. $r^3 : \sigma = 134°$; $r^3 : \sigma = 152°$. Die Krystalle haben gewöhnlich in der Mitte einen hohlen Raum mit 6 den Säulenflächen parallelen Seiten. Laurent. Von muschligem Bruch. Errstarrt nach dem Schmelzen bei 90 bis 92° zur fasrigen Masse. Ohne Zersetzung verdampfbar. Geruchlos und geschmacklos.

			Laurent.	Liebig.
28 C	168	80,00	79,61	79,29
10 H	10	4,76	4,84	4,73
4 O	32	15,24	15,55	15,98
$C^{28}H^{10}O^4$	210	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Verbrennt mit rother rufsender Flamme. Laurent. — 2. Bleibt beim Kochen mit Salpetersäure unverändert. Laurent. — 3. Wird beim Kochen mit Kalilauge nicht zersetzt, Laurent; beim Kochen mit weingeistigem Kali entsteht unter blauer Färbung Benzilsäure, Liebig. — 4. Der Dampf über glühenden Kalk geleitet liefert ein Oel und etwas Kohle. Laurent. — 5. Beim Vermischen einer weingeistigen Benzillösung mit wässrigem *Ammoniak* entsteht ein feinkörniger weifser Niederschlag von Azobenzil ($C^{42}H^{15}NO^2$); zugleich bildet sich Benzoevinester und ein in Weingeist leicht löslicher Stoff, welcher in kleinen Nadeln krystallisirt. Der letztere bildet sich reichlicher, wenn die weingeistige Benzillösung unter beständigem Sieden allmälig mit kleinen Mengen wässrigem Ammoniak versetzt wird, bis die Flüssigkeit sich trübt. Zinin. Wird eine heifs gesättigte, noch warme weingeistige Lösung von Benzil mit trocknem Ammoniakgas gesättigt und während des Einleitens des Gases erkalten gelassen, so entsteht ein weifser Bodensatz, der sich während 24 Stunden mit kleinen Nadeln bedeckt, während andre Producte gelöst bleiben. Es entstehen so Imabenzil, Benzilimid, Benzilam, und ein in Weingeist sehr leicht lösliches Oel. Laurent. — 6. Hydrothion gibt unter reichlichem Absatz von Schwefel ein gelbes, nach Knoblauch riechendes Oel, welches noch leichter durch Destilliren von Benzil mit Hydrothionammoniak erhalten wird. Zinin. Beim Einwirken von Hydrothionammoniak entstehen 2 bis 3 verschiedene Körper, unter denen sich Hydrobenzil (VI, 146) befindet. Zinin. — 7. Beim Schmelzen mit *Kalium* entwickeln sich violette Dämpfe und es bleibt ein kohliger Rückstand.

Verbindungen. Löst sich nicht in Wasser. Löst sich in heifsem Vitriolöl, durch Wasser daraus fällbar. Laurent.

Cyanwasserstoffsaures Benzil. — Fügt man zu einer Lösung des Benzils in kochendem Weingeist eine dem Benzil ungefähr gleiche Menge fast wasserfreie Blausäure, so bilden sich bei ruhigem Stehen weifse glänzende rhombische Tafeln, aus der Combination des Rhomboeders mit einer geraden Säule entstanden. Zinin.

			Zinin.
32 C	202	73,72	72,96
12 H	12	4,38	4,58
2 N	28	10,22	10,39
4 O	32	11,68	1[illegible],07
$C^{28}H^{10}O^4,2C^2NH$	274	100,00	100,00

Schmilzt beim Erwärmen unter Zersetzung und lässt Benzil. Gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure oder Ammoniak Benzil. Die weingeistige Lösung gibt mit salpetersaurem Silberoxyd Cyansilber und aus der Lösung krystallisirt Benzil. Die weingeistige Lösung reducirt Quecksilberoxyd beim Erwärmen und es gibt sich die Gegenwart von

Benzoevinester zu erkennen. Wird beim Kochen mit Wasser oder Salzen nicht verändert. ZININ.

Das Benzil löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Anhang zu Benzil.

Hydrobenzil. $C^{28}H^{12}O^2$.

ZININ (1844). *J. pr. Chem.* 33, 35.

Beim Behandeln von Benzil mit Hydrothionammoniak entstehen 2 bis 3 verschiedene Körper, von denen einer in concav-convexen Linsen krystallisirt, die zu schraubenförmigen Drusen vereinigt sind. Schmilzt bei 47° zur farblosen Flüssigkeit, die sich unverändert destilliren lässt und bei 42° krystallisch erstarrt. Riecht nach Bittermandelöl und schmeckt süfslich beifsend.

			ZININ.
28 C	168	85,71	85,75
12 H	12	6,12	6,27
2 O	16	8,17	7,98
$C^{28}H^{12}O^2$	196	100,00	100,00

Gibt beim Kochen mit Salpetersäure ein gelbes Harz, welches durch Wasser nicht vollständig ausgefällt wird.

Wird beim Kochen mit Kalilösung nicht verändert. Gibt beim Schmelzen mit Aetzkali kein Ammoniak. Löst sich in weingeistigem Kali und scheint beim Kochen nicht verändert zu werden.

Wird von Chlorgas nur wenig angegriffen.

Löst sich leicht in Vitriolöl und wird durch Wasser unverändert gefällt.

Löst sich nicht in Wasser, leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Pikril.

$C^{42}NH^{14}O^4$ oder $C^{42}NH^{15}O^4$ (= $C^{42}NH^{15}O^2,O^2$) ?

LAURENT (1844). *Rev. scient.* 18, 201; *J. pr. Chem.* 35, 448. — *N. Ann. Chim. Phys.* 19, 369; *J. pr. Chem.* 40, 407; *Ann. Pharm.* 62, 108.

Pikryl.

Darstellung. Die ätherische Flüssigkeit, welche beim Erkalten das rohe Stilben ausgeschieden hat (VI, 131), gibt beim freiwilligen Verdunsten ein sehr dunkles Oel und braune Krystallkörner, welche nach Zusatz von etwas Aether schnell von der Flüssigkei getrennt werden. Die Flüssigkeit gibt beim Verdunsten noch einige Krystallkörner, welche mit Aetherweingeist gewaschen werden; die Mutterlauge wird wieder verdunsten gelassen, so lange sich noch Krystallkörner ausscheiden. Die Krystallkörner liefern nach dem Auflösen in Aether und mehrmaligen Umkrystallisiren sehr schöne farblose Krystalle.

Farblose Oktaeder des 2- u. 1-gliedrigen Systems, deren Spitzen und kleine Grundkanten abgestumpft sind. (+P : —P an den Seitenkanten = 112°; —P : +P an den Grundkanten = 117°; +P : ∞P = 139° 30′; oP : +P = 133° 30′; oP : P = 121° 30′.)

Schmilzt bei gelinder Hitze und gesteht beim Erkalten zur undurchsichtigen gummiähnlichen Masse.

I.			II.			a.	b.	c.
42 C	252	80,80	42 C	252	80,52	80,80	80,45	80,27
N	14	4,50	N	14	4,47	4,76		
14 H	14	4,50	15 H	15	4,78	4,59	4,70	4,77
4 O	32	10,20	4 O	32	10,23	9,85		
$C^{42}NH^{14}O^4$	312	100,00	$C^{42}NH^{15}O^4$	313	100,00	100,00		

Nach der Analyse a stellte LAURENT früher die Formel I. auf, wonach das Pikril aus Benzolon und Cyan gebildet sein könnte ($C^{42}NH^{14}O^4 = C^{40}H^{14}O^4 + C^2N$); b wurde später mit etwas gelblichen, c mit ganz farblosen Krystallen angestellt.

Zersetzungen. Gepulvertes Pikril bildet mit *Brom* sogleich eine gummiähnliche Masse, indem wenig Hydrobromdämpfe entweichen. Das Product durch Waschen mit Wasser vom freien Brom befreit, in Aether gelöst, durch Weingeist wieder gefällt und durch gelindes Erhitzen im Vacuum vom anhängenden Aether und Weingeist befreit, bildet ein farbloses durchsichtiges sprödes Harz, welches 61,36 Proc. C, 3,33 Proc. H und 24,30 Proc. Br. hält und nach LAURENT ein Gemisch von $C^{42}NBrH^{14}O^4$ und $C^{42}NBr^2H^{13}O^4$ ist. Es scheint zum Theil ohne Zersetzung destillirbar zu sein; zuletzt entwickelt sich etwas Hydrobromsäure und bleibt etwas Kohle. — *Chlor* verhält sich in der Wärme wie Brom, entwickelt Salzsäure und gibt eine weiche harzige Masse, die sich leicht in Aether löst und durch Weingeist daraus gefällt wird, 68,2 Proc. C und 3,8 Proc. H hält, also ein Gemenge von $C^{42}NClH^{14}O^4$ und $C^{42}NCl^2H^{13}O^4$ ist.

3. Beim Kochen mit *Salpetersäure* wird das Pikril zuerst in eine gelbe harzige Masse verwandelt, welche sich bei langem Kochen auflöst und zu Nitropikril wird. — 4. Beim Kochen mit wässriger *Chromsäure* bildet sich ein braunes Gemenge, welches theilweise in Aether löslich ist. Der unlösliche Theil lässt sich bei starker Hitze in weifsen Blättchen sublimiren.

5. Durch *Kalium* wird das Pikril in der Hitze zersetzt; aus dem Product wird durch Aether ein in Rhomben kryitallisirender Körper ausgezogen. — 6. Beim Kochen mit weingeistigem Kali findet keine Einwirkung statt.

Das Pikril löst sich sehr leicht in *Aether*, weit weniger in *Weingeist.*

Nitropikril.

$C^{42}NX^3H^{11}O^4$ oder $C^{42}NX^3H^{12}O^4$.

LAURENT s. o.

Wird Pikril mit Salpetersäure gekocht, bis Alles gelöst ist, so scheidet sich beim Erkalten ein gelbes, etwas krystallisches Pulver aus. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich noch etwas mehr aus.

						LAURENT.
42 C	252	56,30	42 C	252	56,25	56,80
4 N	56	12,50	4 N	56	12,50	12,60
11 H	11	2,45	12 H	12	2,68	2,37
16 O	128	28,75	16 O	128	28,57	28,23
$C^{42}N^4H^{11}O^{16}$	447	100,00	$C^{42}N^4H^{12}O^{16}$	448	100,00	100,00

Zersetzt sich beim Erhitzen unter Lichtentwicklung.

Löst sich sehr wenig in *Weingeist*, sehr leicht in *Aether*.

Thionessal. $C^{26}H^9S = C^{12}H^3S,C^{14}H^6$. *)

LAURENT (1844). *Rev. scient.* 18, 197; *J. pr. Chem.* 35, 444.

Sulfessal.

Bildung und Darstellung. Bei der trocknen Destillation des Schwefelbenzens oder des rohen Products der Einwirkung von Hydrothionammoniak auf Bittermandelöl verdichten sich nach dem in Schuppen erstarrenden Stilben bei stärkerer Hitze im Retortenhalse nadelförmige Krystalle, welche zur Reinigung feingepulvert mit Aether gekocht werden, welcher eingemengtes Stilben löst. Das rückständige weifse Pulver wird mit viel Aether gekocht, bis es sich völlig löst; beim Erkalten oder freiwilligen Verdunsten scheidet sich Thionessal in asbestartig bündel- oder kugelförmig vereinigten Krystallen aus. Vor-

*) Vergl. (IV, 182).

theilhafter bedient man sich zum Umkrystallisiren des kochenden rectificirten Steinöls, woraus das Thionessal sich beim Erkalten in kuglig gruppirten Nadeln ausscheidet.

Eigenschaften. Farblose und geruchlose seidenglänzende Nadeln. Schmilzt bei 148°; erstarrt beim Erkalten zur schwammigen Masse, die, den noch flüssigen Theil absorbirend, sich aufbläht. Bleibt oft beim langsamen Erkalten amorph und krystallisirt erst beim gelinden Erwärmen. Die Dämpfe riechen schwach, nicht schweflig.

			Laurent.
26 C	156	86,18	86,35
9 H	9	4,98	4,90
S	16	8,84	8,78
$C^{26}H^9S$	181	100,00	100,03

Brennt mit röthlicher rufsender Flamme. Entwickelt mit Brom sogleich unter Erwärmung Hydrobromdämpfe und bildet Bromthionessal. Wird von kochender Salpetersäure nur langsam angegriffen, indem sich Nitrothionessal bildet; die Flüssigkeit hält keine Schwefelsäure. Wird von kochendem weingeistigem Kali nicht zersetzt. Gibt beim Erhitzen mit Kalium Schwefelkalium und viel Kohle.

Löst sich nur sehr wenig in kochendem *Weingeist*, schwierig in kochendem *Aether*, am reichlichsten in kochendem *Steinöl*, welches das Aufgelöste beim Erkalten fast vollständig wieder ausscheidet.

Bromthionessal. $C^{26}Br^2H^7S$.

Laurent s. o.

Bromethionessile.

Man behandelt Thionessal mit Brom. Es bildet sich unter Entwicklung von Hydrobromdampf eine feste Masse, die man durch Kochen mit Aether reinigt.

Pulverig. Schmilzt bei hoher Temperatur und erstarrt beim Erkalten zu rhombischen Tafeln. Verflüchtigt sich ohne Zersetzung.

			Laurent.
26 C	156	46,02	46,5
7 H	7	2,06	2,2
2 Br	160	47,20	
S	16	4,72	
$C^{26}H^7Br^2S$	339	100,00	

Nitrothionessal. $C^{16}X^2H^7S$.

Laurent s. o.

Nitréthionessile.

Bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure erweicht das Thionessal zuerst etwas und bildet zuletzt eine gelbe porose zerreibliche Kruste, welche mit Wasser gewaschen und mit Weingeist, zuletzt mit Aether ausgekocht wird, welcher nur wenig löst und beim Erkalten alles Gelöste als flockiges Pulver wieder ausscheidet. Der Rückstand bildet ein blassgelbes, ziemlich leicht schmelzbares Pulver, beim Erkalten zur gelben durchsichtigen amorphen Masse erstarrend.

			Laurent.
26 C	156	57,56	57,9
2 N	28	10,33	10,7
7 H	7	2,58	2,7
S	16	5,91	
8 O	64	23,62	
$C^{16}N^2H^7SO^8$	271	100,00	

Bis zum Kochen erhitzt entzündet es sich und lässt viel Kohle. Wird von Kalilauge nicht angegriffen.

Dibenzoylimid.

$$C^{28}NH^{13}O^{2} = C^{28}AdH^{12},O^{2}?$$

Robson (1851). *Chem. soc.* 4, 225; *Ann. Pharm.* 87, 122; *J. pr. Chem.* 55, 245; *Pharm. Centr.* 1852, 209.

Bildung und Darstellung. Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine weingeistige Lösung von Bittermandelöl scheidet sich unter reichlicher Absorption des Gases nach einigen Stunden ein körniger Niederschlag von Benzoylazotid aus, gemengt mit einem harzigen Körper, der beim Behandeln des Niederschlags mit Weingeist aufgelöst wird. Der durch Abdampfen der weingeistigen Lösung erhaltene Rückstand färbt sich bei mehrstündigem Kochen mit Kalilauge hellroth, und wird brüchig und harzartig; beim Kochen mit Salzsäure gibt er sehr wenig Amarin ab und nach dem Behandeln mit kochendem Weingeist bleibt Dibenzoylimid zurück.

Eigenschaften. Gelbliches aus federartigen Krystallen bestehendes Pulver.

			Robson.
28 C	168	79,62	79,66
N	14	6,60	6,49
13 H	13	6,16	6,43
2 O	16	7,62	7,42
$C^{28}NH^{13}O^{2}$	211	100,00	100,00

$(2C^{14}H^{6}O^{2} + NH^{3} = C^{28}NH^{13}O^{2} + 2HO.)$

Zersetzungen. 1. Wird beim Kochen mit Salzsäure oder Kalilauge nicht verändert. Gibt bei anhaltendem Kochen mit weingeistigem Kali Bittermandelöl und Ammoniak. — 2. Wird von kochender Salpetersäure aufgelöst und krystallisirt beim Erkalten unverändert heraus. Nach mehrstündigem Kochen krystallisirt es aber nicht mehr und Wasser fällt einen stark gelben Körper, welcher von Vitriolöl gelöst und durch Wasser daraus wieder gefällt wird, in Kali oder Ammoniak mit hellrother Farbe löslich ist, von heifsem Weingeist gelöst, aber beim Erkalten unkrystallisch wieder ausgeschieden wird. — 3. Löst sich in Vitriolöl mit schön rother Farbe und wird durch Wasser wieder ausgeschieden. — 4. Beim Destilliren mit Natronkalk sublimirt wenig eines schön gelben krystallischen stickstofffreien Körpers, der von Vitriolöl mit schön violetter Farbe gelöst wird und in Holzgeist, Weingeist und Aether unlöslich ist.

Das Dibenzoylimid löst sich leicht in kochendem *Holzgeist* und *Weingeist*, ist fast unlöslich in *Aether*.

Hydrobenzamid.

$$C^{42}N^{2}H^{18} (= C^{42}AdNH^{16}?)$$

Laurent (1836). *Ann. Chim. Phys.* 62, 23; *Ann. Pharm.* 21, 130; *J. pr. Chem.* 9, 130. — *Ann. Chim. Phys.* 66, 18. — *N. Ann. Chim. Phys.* 1, 300; *Rev. scient.* 19, 448; *J. pr. Chem.* 35, 468. — *Pharm. Centr.* 1836. 215; 1838, 245.

Rochleder. *Ann. Pharm.* 41, 89. — *Pharm. Centr.* 1842, 57.

Fownes. *Phil. Transact.* 1845, 263; *Ann. Pharm.* 54, 363; *N. Ann. Chim. Phys.* 483.

Bertagnini. *Ann. Pharm.* 88, 127. — *Pharm. Centr.* 1852, 70.

Azoture de benzène, Hydrure d'azobenzoïle, Nitrure de pikramyle.

Bildung. Beim Einwirken von Ammoniak auf Bittermandelöl. ($3\,C^{14}H^6O^2 + 2\,NH^3 = C^{42}N^2H^{18} + 6\,HO$). Vergl. VI, 17.

Darstellung. Man lässt den bei 180° siedenden Theil des rectificirten Bittermandelöls mit wässrigem Ammoniak übergossen 14 Tage ruhig stehen, wo $^9/_{10}$ des Oels zu einer krystallischen Masse erstarren. Die noch übrige Flüssigkeit wird abgegossen, die Krystalle zerstofsen, schnell mit wenig Aether geschüttelt, um das anhängende Oel zu entfernen, und in kochendem Weingeist gelöst, wobei wenig weifses Pulver bleibt; die filtrirte Lösung gibt beim Erkalten und freiwilligen Verdunsten Krystalle von Hydrobenzamid. LAURENT. Nach ROCHLEDER wird mit Ammoniak übergossenes Bittermandelöl bei gewöhnlicher Temperatur in 24 bis 48 Stunden, nach dem Erhitzen bis zum Sieden des Ammoniaks in 6 bis 8 Stunden zu einer festen gelben harzähnlichen Masse, welches aufser Hydrobenzamid auch noch $^1/_{10}$ eines gelbgrünen übelriechenden flüchtigen Harzes enthält und durch Waschen mit Wasser und Krystallisiren aus kochendem Weingeist gereinigt wird. — Käufliches Bittermandelöl gibt mit wässrigem Ammoniak eine gelbe harzähnliche Masse; wird diese durch Aether vom anhaftenden Oel befreit und wiederholt mit kochendem Aether und Weingeist ausgezogen, so geben die decanthirten Flüssigkeiten verschiedene Krystallisationen von Hydrobenzamid, Benzhydramid, Azobenzoil, etwas Benzoilazotid und einen in Weingeist wenig löslichen Körper. Hieraus werden unter dem Mikroskop die Krystalle von Hydrobenzamid ausgelesen und durch wiederholtes Krystallisiren aus Weingeist gereinigt. LAURENT. Als LAURENT das beim Destilliren von Bittermandelöl zuletzt übergehende Destillat in 4—5 Maafs Weingeist löste und mit 1 Maafs Hydrothionammoniak mischte, schied sich sogleich eine ölige Masse aus, nach 24 Stunden völlig zu Hydrobenzamid gestehend, nur mit einigen Krystallen von Sulfobenzoilwasserstoff gemengt.

Eigenschaften. Farblose Rhombenoktaeder, deren gröfsere Seitenkanten abgestumpft sind. *Fig.* 41. a : a' = 130°; a : a = 122°; a : a'' = 84° 30'. Die Krystalle sind meistens keilförmig verlängert. LAURENT. Geschmacklos; die weingeistige Lösung schmeckt etwas nach gebrannten Mandeln. Geruchlos. Schmilzt bei 110° zum dicken Oel, welches schwach süfs schmeckt und erst nach längerer Zeit wieder zu einer undurchsichtigen braunen Masse erstarrt.

			LAURENT.	LIEBIG.	ROCHLEDER.
42 C	252	84,56	84,40	83,91	84,86
2 N	28	9,40	9,00	10,01	9,13
18 H	18	6,04	6,38	6,08	6,01
$C^{42}N^2H^{18}$	298	100,00	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Entflammt sich, an der Luft erhitzt und verbreitet einen nicht unangenehmen Geruch. LAURENT. — 2. Verwandelt sich bei 120 bis 130° in 3 bis 4 Stunden in Amarin. BERTAGNINI. — 3. Gibt bei der trocknen Destillation Lophin und ein stark riechendes flüchtiges Oel, einen geringen kohligen Rückstand lassend. LAURENT. — 4. Bei anhaltendem Kochen der weingeistigen Lösung entwickelt sich Ammoniak und beim Verdampfen des Weingeistes bleibt Bittermandelöl. LAURENT (*Rev. scient.* 19, 448). — 5. Gibt beim Kochen mit wässriger Chromsäure viel Benzoesäure. FOWNES. — 6. Gibt mit Säuren schon in der Kälte Bittermandelöl und das Am-

moniaksalz der Säure. LAURENT, FOWNES. — 7. Wird beim Kochen mit Kalilauge allmälig ohne merkliche Gewichtsabnahme in Amarin verwandelt, indem sich nur ein schwacher Geruch nach Bittermandelöl entwickelt. FOWNES. Beim Kochen mit weingeistigem Kali bildet sich etwas Ammoniak und Bittermandelöl. LAURENT. — 8. Beim Schmelzen mit Kalihydrat färbt sich die Masse erst hellgelb, dann dunkelgelb, zuletzt braun und schwarz und entwickelt beim langsamen Erhitzen nur Ammoniak; wird das Erhitzen fortgesetzt, so entweicht aufser Ammoniak ein Gemenge von ungefähr 4 Maafs Wasserstoffgas mit 1 Maafs Kohlenwasserstoffgas. Der schwarze Rückstand hält kohlensaures Kali, Cyankalium, Benzostilbin, Benzolon und eine geringe Menge eines gelben Oels, das sich an der Luft verdickt und zähe wird; in der nur dunkelgelb gewordenen Masse findet sich nur Benzostilbin und eine gröfsere Menge des gelben Oels. ROCHLEDER. — 9. Beim Erhitzen mit *Kalium* entsteht eine rothe schmelzbare Masse und wenig Kohle. LAURENT. — 10. Wird durch die weingeistige Lösung Hydrothion geleitet, so entsteht Schwefelbenzen. CAHOURS (VI, 132).

Das Hydrobenzamid löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Anhang zu Hydrobenzamid.

Benzolon. $C^{22}H^{8}O^{2}$?

ROCHLEDER (1842). *Ann. Pharm.* 41, 94. — *Pharm. Centr.* 1842, 57.

Entsteht neben Benzostilbin bei starkem Erhitzen von Hydrobenzamid mit Kalihydrat. ($2\,C^{42}N^{2}H^{18} + 6HO = C^{22}H^{8}O^{2} + C^{62}H^{22}O^{4} + 4NH^{3}$.)

Man erhitzt ein inniges Gemenge von Hydrobenzamid und Kalihydrat in der Silberschale, bis die Masse schwarzbraun erscheint, und zieht die zu Pulver zerriebene Masse mit Wasser aus, so lange dieses noch etwas aufnimmt, wäscht das zurückbleibende Pulver auf einem Filter mit kaltem wasserhaltigen Weingeist, bis dieser sich nicht mehr gelb färbt und trägt den Rückstand in warmes Vitriolöl ein; die blutrothe Lösung allmälig mit sehr wasserhaltigem Weingeist gemischt, wird grüngelb und scheidet kleine Krystalle von Benzolon aus, die, wenn sie noch nicht rein genug sind, nochmals mit Vitriolöl behandelt werden.

Kleine, bei 248° schmelzende Krystalle, die bei starker Hitze fast unzersetzt sublimiren.

			ROCHLEDER.
22 C	132	84,62	83,50
8 H	8	5,13	5,21
2 O	16	10,25	11,29
$C^{22}H^{8}O^{2}$	156	100,00	100,00

Wird von starker Salpetersäure mit rothgelber Farbe gelöst und daraus durch Wasser scheinbar unverändert gefällt, von rauchender Salpetersäure aber unter Entweichen rother Dämpfe in ein grüngelbes Harz verwandelt. Von Kalilauge nicht verändert.

Unlöslich in Wasser und Weingeist.

Benzostilbin. $C^{62}H^{22}O^{4}$?

ROCHLEDER (1842). *Ann. Pharm.* 41, 93. — *Pharm. Centr.* 1841, 57.

Bildet sich beim Erhitzen von Hydrobenzamid mit Kalihydrat; bei starkem Erhitzen entsteht zugleich unter Schwärzung der Masse Benzolon. (Vergl. oben.)

Die bei der Darstellung von Benzolon erhaltene gelbe weingeistige Flüssigkeit hält Benzostilbin, das durch ein gelbes Oel verunreinigt und durch dasselbe leichter löslich gemacht ist; von diesem wird es befreit 1. durch Umkrystallisiren des beim Verdampfen des Weingeistes erhaltenen Rückstandes; oder 2. indem man zu jedem Pfund der weingeistigen Flüssigkeit 8 bis 10 Tropfen Salzsäure setzt, wodurch sie blassroth gefärbt wird; nach längerem Stehen oder beim Kochen wird sie wieder entfärbt und zugleich scheidet sich das Benzostilbin in kleinen Krystallen aus. 3. Man leitet in die weingeistige Flüssigkeit Chlorgas, wobei sie sich sogleich entfärbt und durch ausgeschiedene Krystalle fast theerartig wird. Die nach 2 oder 3 erhaltenen kleinen Krystalle sind chlorfrei und verwandeln sich unter Aether allmälig in gröfsere.

Schmilzt bei 244° und sublimirt bei höherer Temperatur gröfstentheils zersetzt.

			ROCHLEDER.
62 C	372	87,32	86,67
22 H	22	5,17	5,28
4 O	32	7,51	8,05
$C^{62}H^{22}O^4$	426	100,00	100,00

Löst sich in Vitriolöl in blassrother Farbe.

Lässt sich mit *Kali*lauge von 1,27 spec. Gew. ohne Zersetzung kochen.

Löst sich wenig in *Weingeist*.

Ein Gemenge von Benzolon und Benzostilbin mit concentrirter Kalilauge und Kalihydrat in einer Retorte erhitzt, bis die Masse trocken ist, gibt eine geringe Menge eines täuschend nach *Geranium* riechenden Oels. ROCHLEDER.

Amarin.

$C^{42}N^2H^{18}$ (= $C^{42}N^2H^{16},H^2$?).

LAURENT (1844). *Compt. rend.* 19, 353; *N. J. Pharm.* 6, 178. — *Compt. chim.* 1845, 33; *J. pr. Chem* 36, 1. — *N. Ann. Chim. Phys.* 1, 306. — *Pharm. Centr.* 1845, 828.

FOWNES. *Phil. Transact.* 1845, 263; *Ann. Pharm.* 54, 363; *N. Ann. Chim. Phys.* 17, 483.

BERTAGNINI. *Ann. Pharm.* 88, 127. — *Pharm. Centr.* 1852, 70.

GÖSSMANN. *Ann. Pharm.* 93, 329. — *Pharm. Centr.* 1855, 266.

Benzolin, *Hydrure d'azobenzoïline* — Von LAURENT und FOWNES gleichzeitig entdeckt.

Bildung. 1. Entsteht aus dem isomeren Hydrobenzamid beim Erhitzen auf 120 bis 130°, BERTAGNINI, oder beim Kochen mit wässrigen Alkalien. LAURENT, FOWNES. — 2. Beim Erhitzen von zweifach-schwefligsaurem Bittermandelöl-Ammoniak mit Kalkhydrat. GÖSSMANN.

Darstellung. 1. Man erhitzt Hydrobenzamid 3 bis 4 Stunden auf 120 bis 130°, löst die erkaltete glasartige Masse in kochendem Weingeist und setzt überschüssige Salzsäure zu; es scheiden sich weifse Krystalle von salzsaurem Amarin aus, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist gereinigt werden. BERTAGNINI. — 2. Man kocht Hydrobenzamid mehrere Stunden mit Kalilauge, löst den entstandenen Harzkuchen in verdünnter Schwefelsäure, fällt mit Ammoniak, wäscht den Niederschlag mit Wasser und lässt aus heifsem Weingeist krystallisiren. FOWNES. — 3. Eine mit Ammoniakgas gesättigte weingeistige Lösung von Bittermandelöl erstarrt nach 24 oder 48 Stunden zu einer aus verschiedenen Stoffen bestehenden krystal-

lischen Masse, die sich nicht durch Behandeln mit Aether reinigen lässt; diese wird mit etwas Wasser gekocht, um den meisten Weingeist zu verjagen, und noch heifs mit Salzsäure gesättigt, wobei sich eine ölige Masse und zuweilen Krystalle von Benziminsäure (VI, 119) ausscheiden. Wenn genug Wasser vorhanden und die Flüssigkeit heifs genug ist, so bleibt alles salzsaure Amarin gelöst; die Flüssigkeit wird decanthirt, das in dem Oel etwa noch enthaltene salzsaure Amarin durch kochendes Wasser ausgezogen, die Lösung mit Ammoniak neutralisirt, wo sich je nach der Concentration entweder sogleich, oder nach einigen Minuten weifse mikroskopische Nadeln von Amarin ausscheiden. Diese werden abfiltrirt, gewaschen, in kochendem, mit etwas Salzsäure versetzten Weingeist gelöst, und die Lösung mit Ammoniak neutralisirt; beim Erkalten krystallisirt völlig reines Amarin. LAURENT.

3. Ein Gemenge von trocknem zweifach-schwefligsaurem Ammoniak-Bittermandelöl und dem 3- bis 4-fachen Volum sehr trocknem Kalkhydrat wird mit einer dünnen Schicht von Kalkhydrat bedeckt, in einer geräumigen Retorte über Kohlen rasch auf 180 bis 200° erhitzt; der kalte Theil des Retortenhalses überzieht sich mit einer anscheinend amorphen Masse, die bei stärkerer Hitze herab und in die Vorlage fliefst, während im obern Theil des Halses Nadeln von Lophin sublimiren. Das theils im untern Theil des Retortenhalses, theils in der Vorlage in der ammoniakalischen Flüssigkeit befindliche Amarin wird mit Weingeist gewaschen, in mit Salzsäure versetztem Weingeist gelöst und durch Ammoniak gefällt. Statt der reinen Verbindung des Bittermandelöls mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak kann man sich auch der Masse bedienen, welche man erhält, wenn eine weingeistige Lösung von Bittermandelöl mit der entsprechenden Menge einer gesättigten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Ammoniak im Wasserbade rasch zur Trockne verdampft wird. GÖSSMANN.

Eigenschaften. Krystallisirt aus Weingeist in glänzenden 6seitigen Säulen, deren Endflächen durch 2 oder 4 Flächen eines rectangulären Oktaeders ersetzt sind (*Fig.* 68 ohne p). LAURENT. Schmilzt bei 100°. FOWNES. Erstarrt beim Erkalten zu strahligen Rosetten, LAURENT, zur glasartigen durchsichtigen Masse, FOWNES. Geruchlos, anfangs fast geschmacklos, dann schwach bitter. Bläut schwach rothes Lackmuspapier. LAURENT. Die weingeistige Lösung reagirt stark alkalisch. FOWNES. — Gibt ein sehr electrisches Pulver. FOWNES.

				LAURENT.	FOWNES.
42 C	252	84,86	84,66	84,20	84,22
2 N	28	9,40	9,70	9,70	9,10
18 H	18	6,04	6,13	5,97	6,08
$C^{42}N^2H^{18}$	298	100,00	100,49	99,87	99,40

Isomer mit Hydrobenzamid.

Zersetzungen. 1. Geht bei der trocknen Destillation fast vollständig über, nur einen geringen Rückstand lassend; es entwickelt sich Ammoniak, ein nach Benzin riechendes Oel destillirt und im Retortenhalse sublimirt Pyrobenzolin. FOWNES. — 2. Wird von Brom lebhaft angegriffen, indem Hydrobromamarin und Bromamarin zu entstehen scheinen; beim Uebergiefsen des Products mit Ammoniak bildet

sich eine feste Masse, deren Lösung in Weingeist beim Erkalten Krystalle von Amarin und kleine strahlige Kugeln absetzt. LAURENT. — 3. Beim Erhitzen mit wässriger *Chromsäure* findet eine sehr lebhafte Einwirkung statt, indem viel Benzoesäure gebildet wird. Ebenso wirkt *Salpetersäure*, nur weniger heftig. FOWNES. — 4. Schmelzendes Kalihydrat ist bei nicht zu starker Hitze ohne Einwirkung. FOWNES.

Verbindungen. Das Amarin löst sich nicht iu Wasser. LAURENT, FOWNES.

Die *Amarinsalze* entstehen durch unmittelbare Vereinigung. Sie sind gröfstentheils schwerlöslich.

Schwefelsaures Amarin. — Die Auflösung von Amarin in Schwefelsäure liefert beim freiwilligen Verdunsten kleine farblose, der Oxalsäure ähnliche Krystalle.

Salzsaures Amarin. — Beim Uebergiefsen von Amarin mit Salzsäure bildet sich ein farbloses Oel — von LAURENT früher für isomer mit Bittermandelöl gehalten und *Hydrure de benzoïline* genannt — welches beim Trocknen immer fester wird und sich in der Wärme in Faden ziehen lässt. LAURENT. Krystallisirt aus der heifsen wässrigen Lösung in kleinen farblosen stark glänzenden Nadeln, welche im Vacuum unter Verlust von 2,4 Proc. Wasser (1 At.) zerfallen. FOWNES. Lässt sich unzersetzt destilliren und geht als Oel über, welches fest wird, ohne undurchsichtig zu werden. LAURENT.

	Trocken.		FOWNES.	GÖSSMANN.
42 C	252	75,37	75,20	75,15
2 N	28	8,37	7,83	
19 H	19	5,68	5,77	5,62
Cl	35,4	10,58	9,88	
$C^{42}N^2H^{18},ClH$	334,4	100,00	98,68	

Bildet mit Brom direct eine neue Verbindung. — Löst sich nicht in Wasser; leicht in Weingeist und Aether.

Salpetersaures Amarin. — Amarin gibt mit heifser verdünnter Salpetersäure eine weiche unkrystallische Masse, welche sich in hinreichender Menge kochenden Wassers löst und beim Erkalten in mikroskopischen Krystallen anschiefst. LAURENT. Kleine, wenig glänzende, im Vacuum unveränderte Krystalle; in Wasser sehr wenig löslich. FOWNES.

			FOWNES.
42 C	252	69,80	69,70
3 N	42	11,64	
19 H	19	5,26	5,30
6 O	48	13,30	
$C^{42}N^2H^{18},HO,NO^5$	361	100,00	

Mit *Chlorplatin* gibt das salzsaure Amarin ein unlösliches gelbliches Doppelsalz. FOWNES. Dieses hält 19,8 Proc. Platin, $C^{42}N^4H^{18},HCl + PtCl$ verlangt 19,58 Proc. GÖSSMANN.

Essigsaures Amarin. — Die Lösung von Amarin in Essigsäure gibt beim Eindampfen eine gummiartige unkrystallische Masse. Sehr leicht in Wasser löslich. FOWNES.

Das Amarin löst sich leicht in *Weingeist* und in *Aether*.

Trinitrohydrobenzamid.

$C^{42}N^5H^{15}O^{12} = C^{42}N^2X^3H^{15}$.

Bertagnini (1851). *N. Ann. Chim. Phys.* 33, 476; *Ann. Pharm.* 79, 272. — *Pharm. Centr.* 185 , 68.

Hydrobenzamide trinitrique.

Bildung. Beim Einwirken von Ammoniak auf Nitrobittermandelöl oder Schwefelnitrobenzen.

Darstellung. 1. Man mischt 1 Th. gepulvertes Nitrobittermandelöl mit 5 Th. starkem Ammoniak; die Flüssigkeit wird milchig, das Ungelöste wird flockig und ist nach 24 Stunden in festes harzartiges Trinitrobenzamid umgewandeit. Dieses ist, wenn das Nitrobittermandelöl nicht ganz rein war, rothbraun, wird aber leicht durch Waschen des Pulvers mit kaltem und Digeriren mit lauem Weingeist gereinigt. — 2. Beim Mischen von Nitrobittermandelöl mit weingeistigem Ammoniak erhält man eine Lösung, aus welcher sich bald harzartiges Trinitrohydrobenzamid absetzt. — 3. Beim Leiten von Ammoniakgas über schmelzendes Nitrobittermandelöl entwickelt sich viel Wasser und es bildet sich eine durchsichtige glasige Masse, die unter kochendem Weingeist undurchsichtig wird.

Eigenschaften. Weifses leichtes Pulver oder nach dem Schmelzen eine durchsichtige glasige Masse. Scheidet sich aus kochendem Weingeist in aus glänzenden Nadeln bestehenden Flocken aus. Geruchlos. Geschmacklos.

			Bertagnini.
42 C	252	58,19	58,37
5 N	70	16,16	16,27
15 H	15	3,46	3,67
12 O	96	22,19	21,69
$C^{42}N^5H^{15}O^{12}$	433	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Verwandelt sich beim Erhitzen auf 125 bis 150° in Trinitramarin. — 2. Ebenso beim Kochen mit verdünnter Kalilauge. — 3. Zerfällt bei längerem Kochen mit wässrigem Weingeist in Nitrobittermandelöl und Ammoniak. — 4. Gibt mit verdünnten Säuren beim Erhitzen, mit starker Salzsäure schon in der Kälte fast augenblicklich, Nitrobittermandelöl und Ammoniaksalze. Löst sich leicht in kalter concentrirter Chromsäure unter Wärmeentwicklung; die Lösung gesteht bald zu einer krystallischen Masse von Nitrobenzoesäure.

Löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in kochendem *Weingeist*, nicht in Aether und Terpentinöl.

Trinitramarin.

$C^{42}N^5H^{15}O^{12}$ ($= C^{42}N^2X^3H^{13},H^2$?).

Bertagnini (1851). *N. Ann. Chim. Phys.* 33, 479; *Ann. Pharm.* 79, 275.

Amarine trinitrique.

Bildung. Aus Trinitrohydrobenzamid beim Erhitzen auf 125 bis 150° oder beim Kochen mit wässrigem Kali.

Darstellung. Man erhitzt Trinitrohydrobenzamid mit einem Gemisch von 1 Maafs Kalilauge von 46° Bm. und 50 Maafs Wasser; das Pulver ballt sich zusammen und bildet eine halbflüssige braune

Masse, die beim Erkalten spröde wird und ein Gemenge von Trinitramarin und einer braunen Materie ist. Dieses wird in heifsem starken, mit etwas Aether versetzten Weingeist gelöst und zur Lösung Salzsäure gefügt, wo sich sogleich kleine weifse glänzende Nadeln von salzsaurem Trinitramarin ausscheiden. Diese werden durch Digeriren mit lauem Weingeist gereinigt und durch weingeistiges Ammoniak zersetzt, die weingeistige Lösung abgedampft, der Rückstand durch Waschen mit Wasser vom Salmiak befreit, in Weingeist gelöst und die Lösung freiwillig verdunsten gelassen. — 2. Man erhitzt Trinitrohydrobenzamid im Oelbade auf 125 bis 150°, wo es zu einer klebrigen Masse schmilzt, die beim Erkalten spröde wird.

Krystallisirt aus der weingeistigen Lösung bei freiwilligem Verdunsten in weifsen harten Wärzchen.

			Bertagnini.
42 C	252	58,19	
5 N	70	16,16	16,05
15 H	15	3,46	
12 O	96	22,19	
$C^{42}N^5H^{15}O^{12}$	433	100,00	

Isomer mit Trinitrohydrobenzamid.

Löst sich in kochendem *Wasser* unter Erweichung sehr wenig; die Lösung reagirt alkalisch.

Die *Trinitramarinsalze* sind in Wasser sehr wenig löslich.

Salzsaures Trinitramarin. — Man fügt zu der weingeistigen Trinitramarinlösung Salzsäure, wo kleine glänzende Nadeln niederfallen. Fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in kochendem starken Weingeist, daraus beim Erkalten in Nadelbüscheln krystallisirend.

			Bertagnini.
42 C	252	53,68	
5 N	70	14,91	15,03
16 H	16	3,41	
12 O	96	20,45	
Cl	35,4	7,54	7,11
$C^{42}N^5H^{15}O^{12},HCl$	469,4	100,00	

Salpetersaures Trinitramarin krystallisirt aus kochendem Weingeist in Nadeln. Unlöslich in Wasser.

Sublimat gibt mit weingeistiger Trinitramarinlösung einen etwas krystallischen Niederschlag und mit *Chlorplatin* kleine gelbe schwere Warzen, in Weingeist unlöslich.

Trinitramarin löst sich wenig in kochendem starken *Weingeist*, das Aufgelöste scheidet sich beim Erkalten unkrystallisch wieder ab. Löst sich ziemlich leicht in *Aether*, sehr leicht in *Aetherweingeist*.

Lophin.

$C^{46}N^2H^{16}$ oder $C^{44}N^2H^{16}$.

Laurent (1844). *Rev. scient.* 18, 272; *J. pr. Chem.* 35, 455. — *N. Ann. Chim. Phys.* 19, 369; *Compt. rend.* 20, 1117; *Ann. Pharm.* 62, 103; *J. pr. Chem.* 40, 407; *Pharm. Centr.* 1844, 335; 1847, 383.

Gössmann. *Ann. Pharm.* 93, 331. — *Pharm. Centr.* 1855, 266.

Lophyle.

Bildung. 1. Bei der trocknen Destillation von Hydrobenzamid, Benzoylazotid oder Benzenazosulfür. LAURENT. — 2. Beim Erhitzen von zweifach-schwefligsaurem Ammoniak-Bittermandelöl mit Kalkhydrat. GÖSSMANN.

Darstellung. 1. Beim Erhitzen von Hydrobenzamid entweicht Ammoniak und ein leichtflüssiges wohlriechendes Oel [Benzin? L.] und es bleibt eine geschmolzene Masse, die bei hoher Temperatur destillirt werden kann, aber zweckmäfsiger ausgegossen, nach dem Erkalten gepulvert und mit heifsem Aether behandelt wird, welche eine geringe Menge eines beim Erkalten der Lösung in glänzenden Blättern krystallisirenden Körpers auszieht. Der Rückstand wird mit Weingeist zum Kochen erhitzt und so lange heifses Aetzkali zugesetzt, bis Alles gelöst ist; beim Erkalten scheiden sich fadenförmige Krystalle aus, die mit Weingeist gewaschen werden. Besser wird man den in Aether unlöslichen Rückstand mit Salzsäure-haltigem Weingeist kochen, die Lösung kochend mit Ammoniak versetzen und erkalten lassen. LAURENT. — 2. Aus dem beim Destilliren von Benzoylazotid erhaltenen Gemenge von Lophin und Amaron wird durch Kochen mit Steinöl das Amaron oder durch Kochen mit Salzsäure-haltigem Weingeist das Lophin ausgezogen. LAURENT. — 3. Aus dem beim Erhitzen von Benzenazosulfür erhaltenen Destillate werden die öligen Producte durch etwas Aether, das Stilben durch kochenden Weingeist und das Thionessal durch Steinöl ausgezogen, der aus Lophin bestehende Rückstand wird durch Kochen mit Weingeist und Kali oder mit Salzsäure-haltigem Weingeist aufgelöst. Ebenso verfährt man mit dem Producte der Destillation des durch 2- bis 3-wöchentliches Behandeln von Bittermandelöl mit Hydrothionammoniak erhaltenen Gemenges, welches aufser jener Verbindung noch Pikril enthält. LAURENT. — 4. Die beim Destilliren von zweifach-schwefligsaurem Ammoniak-Bittermandelöl mit Kalkhydrat im Retortenhalse sublimirten Nadeln (VI, 153) werden in heifsem Weingeist gelöst und nach dem Behandeln mit Thierkohle umkrystallisirt. Die Bildung des Lophins wird befördert, wenn die Retorte sehr rasch erhitzt und der obere Theil anfangs mit einigen glühenden Kohlen belegt wird. GÖSSMANN.

Eigenschaften. Farblose glänzende Nadeln. Schmilzt bei 260°, bei 265° unter gleichzeitiger Verflüchtigung, GÖSSMANN. Erstarrt beim Frkalten zur strahligen Masse. Lässt sich unverändert destilliren. Geruchlos, geschmacklos. Die weingeistige Lösung bläut nicht Lackmus.

I.			II.			LAURENT. a.	LAURENT. b.	GÖSSMANN.
46 C	276	86,25	44 C	264	85,75	85,59	86,05	85,69
2 N	28	8,75	2 N	28	9,09	9,24	8,83	
16 H	16	5,00	16 H	16	5,19	5,38	5,12	5,5
$C^{46}N^2H^{16}$	320	100,00	$C^{44}N^2H^{16}$	308	100,00	100,21	100,00	

LAURENT stellte zuerst die Formel $C^{46}N^2H^{17}$ auf, die er später mit $C^{46}N^2H^{16}$ vertauschte. GERHARDT (*Traité* 3, 139) hält das Lophin für identisch mit Pyrobenzolin, $C^{42}N^2H^{16}$ (VI, 159). GÖSSMANN nimmt LAURENTS frühere Formel wieder an. — Die Berechnung II. stimmt besser mit einigen Analysen des Lophins und seiner Verbindungen und erklärt die Bildung des Lophins aus Hydrobenzamid einfach durch die Gleichung $4 C^{42}N^2H^{18} = 3 C^{44}N^2H^{16} + 3 C^{12}H^6 + 2 NH^3$. L.

Bildet beim Kochen mit Salpetersäure Nitrolophin. LAURENT. — Wird von Brom ohne Entwicklung von Hydrobromdämpfen aufgelöst. Wird die Masse in Aether gelöst und die Lösung mit Weingeist versetzt, so scheiden sich beim freiwilligen Verdunsten schöne gelbe Säulen mit rectangulärer Basis aus, die beim Erhitzen Brom entwickeln, beim Uebergiefsen mit Wasser weifs werden und ihre Farbe verlierend zu Staub zerfallen. LAURENT.

Verbindungen. Das Lophin löst sich nicht in Wasser.

Löst sich am leichtesten in kochendem weingeistigen Kali, ohne zersetzt zu werden. LAURENT.

Die Lophinsalze sind meistens in Wasser unlöslich, schwer löslich in Weingeist.

Schwefelsaures Lophin. — Man erhitzt Lophin mit Weingeist unter Zusatz von Schwefelsäure und setzt heifses Wasser hinzu, worauf Krystallisation erfolgt. — Kleine glänzende rectanguläre Blättchen. Die weingeistige Lösung röthet Lackmus und wird durch Wasser gefällt, während ein Theil gelöst bleibt, so dass durch Ammoniak noch Lophin gefällt wird. LAURENT fand in dem trocknen Salze 11,5 und 13,2 Proc. Schwefelsäure; das neutrale Salz verlangt 11,21 Proc. Schwefelsäure. LAURENT.

Salzsaures Lophin. — Scheidet sich aus der Lösung von Lophin in kochendem Salzsäure-haltendem Weingeist beim Erkalten rasch aus. Wird eine Lösung in einer reichlichen Menge kochendem Weingeist mit so viel heifsem Wasser vermischt, dass noch kein Niederschlag entsteht, so erhält man beim Erkalten wohl ausgebildete Krystallblätter. — Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Weingeist. LAURENT.

I.			II.			LAURENT.
$C^{46}N^2H^{16}$	320	80,79	$C^{44}N^2H^{16}$	308	89,43	
ClH	36,4	10,21	ClH	36,4	10,57	10,25
$C^{46}N^2H^{16}$,ClH	356,4	100,00	$C^{44}N^2H^{16}$,ClH	344,4	100,00	

Salpetersaures Lophin. — Feine leichte matte Blätter. Verliert bis zum Erweichen erhitzt 2 At. Wasser. LAURENT.

I.	Trocken.		II.	Trocken.		LAURENT.
46 C	276	72,07	44 C	264	71,17	71,00
3 N	42	10,96	3 N	42	11,32	
17 H	17	4,44	17 H	17	4,58	4,70
6 O	48	12,53	6 O	48	12,95	
$C^{46}N^2H^{16}$,HO,NO^5	383	100,00	$C^{44}N^2H^{16}$,HO,NO^5	371	100,00	

I.	Krystallisirt.		II.	Krystallisirt.		LAURENT.
46 C	276	68,82	44 C	264	67,86	67,60
3 N	42	10,48	3 N	42	10,79	10,80
19 H	19	4,74	19 H	19	4,88	4,95
8 O	64	15,96	8 O	64	16,46	16,65
$C^{46}N^2H^{16}$,HO,NO^5+2Aq	401	100,00	$C^{44}N^2H^{16}$,HO,NO^5	389	100,00	100,00

Entwickelt bis zum völligen Schmelzen erhitzt unter Aufblähen rothe Dämpfe und vielleicht auch etwas Wasser; der Rückstand hält 78,5 Proc. C, 8,5 Proc. N, 5,0 Proc. H und 8,0 Proc. O, also unge-

fähr der Zusammensetzung von 1 At Lophin — 1 At. Stickoxyd entsprechend, ist aber wohl nur ein Gemenge. LAURENT.

Chlorplatin-salzsaures Lophin. — Man vermischt die Lösungen von salzsaurem Lophin und Chlorplatin in kochendem Weingeist; bei hinreichender Verdünnung krystallisiren in einigen Stunden lange blasspomeranzenfarbige rhombische Tafeln, die mit kaltem Weingeist gewaschen werden. LAURENT.

I.			II.		
46 C	276	52,46	44 C	264	51,34
2 N	28	5,32	2 N	28	5,44
17 H	17	3,23	17 H	17	3,32
3 Cl	106,2	20,18	3 Cl	106,2	20,65
Pt	99	18,81	Pt	99	19,25
$C^{44}N^2H^{16},HCl + PtCl^2$	514,2	100,00	$C^{46}N^2H^{16},HCl + PtCl^2$	526,2	100,00

	LAURENT.	GÖSSMANN.
Cl	19,73	
Pt	18,25	18,89
	37,98	

Das Lophin löst sich sehr wenig in kochendem *Weingeist* und *Aether*, beim Erkalten der Lösung in Nadeln anschiefsend. Ebenso in kochendem *Steinöl* und *Terpentinöl*, woraus es beim Erkalten als weifses Krystallpulver ausgeschieden wird. LAURENT.

Anhang zu Lophin.

Pyrobenzolin. $C^{42}N^2H^{16}$.

FOWNES (1845). *Ann. Pharm.* 54, 365 u. 368.

Geht bei der trocknen Destillation des Amarins neben einem Oel über (VI, 153) und krystallisirt im Retortenhals. Wird durch Pressen zwischen Fliefspapier vom Oel befreit und aus kochendem Weingeist krystallisirt erhalten.

Schmilzt beim Erhitzen und sublimirt schon unter dem Siedpunct in federartigen, der sublimirten Benzoesäure ähnlichen Krystallen. Die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten strahlig-krystallisch. Geschmacklos, die weingeistige Lösung reagirt nicht oder nur schwach alkalisch.

			FOWNES.
42 C	252	85,13	84,94
2 N	28	9,46	9,11
16 H	16	5,41	5,43
$C^{42}N^2H^{16}$	296	100,00	99,48

Ist vielleicht identisch mit Lophin, wodurch sich seine Bildung nach der VI, 157 aufgestellten Gleichung erklären würde. L.

Löst sich nicht in Wasser, Säuren oder Alkalien.

Löst sich wenig in kaltem, leicht in heifsem *Weingeist.*

Nitrolophin.

LAURENT (1844). *Rev. scient.* 18, 272; *J. pr. Chem.* 35, 459.

Nitrolophyle.

Lophin bildet beim Kochen mit Salpetersäure ein gelbes, beim Erkalten erstarrendes Oel, welches durch Auskochen mit Weingeist gereinigt wird.

Pomeranzengelbes Krystallpulver. Schmilzt beim Erhitzen und scheint sich zum Theil unzersetzt zu verflüchtigen, kommt dann plötzlich ins Glühen und lässt viel Kohle.

I.	Trocken.		II.	Trocken.		LAURENT.
46 C	264	60,66	44 C	276	59,59	60,00
5 N	70	15,38	5 N	70	15,80	15,70
13 H	13	2,86	13 H	13	2,93	3,14
12 O	96	21,10	12 O	96	21.68	21,16
$C^{46}X^{3}N^{2}H^{12}$	443	100,00	$C^{44}X^{3}N^{2}H^{13}$	455	100,00	100,00

I.	Im Vacuum.		II.	Im Vacuum.		LAURENT.
46 C	276	56,22	44 C	264	55,12	55,0
5 N	70	14,25	5 N	70	14,61	14,8
17 H	17	3,46	17 H	17	3,55	3,4
16 O	128	26,07	16 O	128	26,72	26,8
$C^{46}X^{3}N^{2}H^{13}+4Aq$	491	100,00	$C^{44}X^{3}N^{2}H^{13}+4Aq$	479	100,00	100,0

Löst sich in Kalilauge mit Mahagonifarbe; Wasser gibt in der Lösung einen röthlichen Niederschlag, welcher beim Waschen gelb wird, das Waschwasser gibt beim Sieden wieder einen gelben Niederschlag. Beide Niederschläge scheinen unverändertes Nitrolophin zu sein.

Löst sich sehr wenig in kochendem Weingeist; die Lösung scheidet beim Erkalten Flocken aus, welche unter dem Mikroskop als aus vereinigten Blättchen bestehend erscheinen.

Azobenzoilid. $C^{84}N^{5}H^{33}$.

LAURENT (1841). *N. Ann. Chim. Phys.* 1, 304; *Ann. Pharm.* 38, 331. — *Pharm. Centr.* 1841, 501.

Azoture d'azastilbase.

Bittermandelöl wurde mit Kali und Chloreisen geschüttelt und destillirt; das zuerst übergehende Achtel mit einem gleichen Maafse Ammoniak übergossen setzte nach einigen Tagen eine krystallische Materie ab und nach 3 Wochen war die Hälfte des Oels erstarrt. Aether zog daraus das noch übrige Oel aus und liefs Azobenzoilid.

Weifses mattes Pulver, aus mikroskopischen rhombischen oder unregelmäfsig 6seitigen Säulen bestehend. Geruchlos. Gesteht nach dem Schmelzen zur undurchsichtigen Masse, die unter dem Mikroskop rhombische Figuren mit 2 Diagonalen uud 6seitige mit 3 Diagonalen zeigt.

			LAURENT.
84 C	504	83,03	83,0
5 N	70	11,53	12,0
33 H	33	5,44	5,6
$C^{84}N^{5}H^{33}$	607	100,00	100,6

Isomer mit Azobenzoid und Azobenzoidin. LAURENT. Die Beziehung zu Bittermandelöl und Ammoniak wird durch die Gleichung $6 C^{14}H^{6}O^{2} + 5 NH^{3} = C^{84}N^{5}H^{3} + 12 HO + 6 H$ ausgedrückt. L.

Scheint bei längerem Schmelzen sich zu verändern, indem die erkaltete Masse weniger deutlich krystallisirt und nur noch einige rhombische Säulen mit einem schwarzen rhombischen Flecken im Centrum bildet; beim Erkalten bleibt sie weich. — Löst sich in heifser Salpetersäure ohne Entwicklung rother Dämpfe; die Lösung gibt beim Erkalten mikroskopische 4seitige, mit 2 Flächen zugespitzte Säulen, die unzersetztes Azobenzoilid zu sein scheinen. — Gibt mit kochender Schwefelsäure eine gelbe Lösung, worin Ammoniak einen weifsen Niederschlag erzeugt.

Löst sich nicht in *Weingeist,* sehr wenig in *Aether.*

Benzoylazotid.

$C^{30}N^2H^{12} = C^{28}CyAdH^{10}$?

LAURENT (1837). *Ann. Chim. Phys.* 66, 187; *Pharm. Centr.* 1838, 294. — *Rev. scient.* 18, 207; *J. pr. Chem.* 35, 453. — *Rev. scient.* 19, 447.
LAURENT u. GERHARDT. *Compt. chim.* 1850, 113; *Compt. rend.* 30, 404.
ROBSON. *Chem. soc.* 4, 225; *Ann. Pharm.* 81, 127; *Pharm. Centr.* 1852, 209.

Bildung. Beim Einwirken von Ammoniak auf Blausäure-haltiges Bittermandelöl. $2 C^{14}H^6O^2 + NH^3 + C^2NH = C^{30}N^2H^{12} - 4 HO$.

Entsteht häufig beim Einwirken von Hydrothionammoniak auf Bittermandelöl, neben oder auch ohne Thiobenzaldin.

Darstellung. 1. Das aus käuflichem Bittermandelöl, welches mit dem gleichen Maafs Ammoniak übergossen 4 Wochen gestanden hatte, erhaltene gelbe harzähnliche Gemenge (VI, 17) wird mit kochendem Aether behandelt, welcher Hydrobenzamid, Benzhydramid, einen weniger löslichen Körper und etwas Azobenzoyl auszieht, während ein Gemenge von Azobenzoyl und Benzoylazotid zurückbleibt. Dieses wird mit Weingeist gekocht, wodurch Azobenzoyl und wenig Benzoylazotid aufgelöst wird, der Rückstand wird aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. LAURENT. — 2. Bittermandelöl bei 100° mit trocknem Ammoniakgas gesättigt, wird in Aetherweingeist gelöst; in 24 Stunden bildet sich ein krystallischer Absatz, welcher sich während 3 bis 4 Tagen noch vermehrt. Dieser wird mit kochendem Weingeist behandelt, wobei Benzoylazotid zurückbleibt. LAURENT u. GERHARDT. — 3. Das beim Einleiten von Ammoniakgas in weingeistige Lösung von Bittermandelöl entstandene Gemenge von Benzoylazotid und Dibenzoylamid (VI, 149) wird mit Weingeist behandelt, welcher das Dibenzoylamid löst. ROBSON.

Eigenschaften. Weifses Krystallpulver aus mikroskopischen kurzen geraden rhombischen Säulen ohne alle Modification bestehend. Schmilzt in der Wärme und gesteht beim Erkalten zu einer glasigen Masse, in welcher sich einige schräge Säulen ausscheiden. Geruchlos; geschmacklos.

			LAURENT.	LAURENT u. GERH.	ROBSON.
30 C	180	81,81	81,77	81,55	81,21
2 N	28	12,77	13,08	12,90	
12 H	12	5,42	5,10	5,37	5,55
$C^{30}N^2H^{12}$	220	100,00	99,95	99,82	

Entwickelt bei stärkerer Hitze ein Oel, später sublimrt ein Gemenge von Lophin und Amaron, und zuletzt bleibt ein kohliger Rückstand. LAURENT.

Verwandelt sich unter Kalilauge allmälig in mikroskopische rhombische Säulen und andere Producte. LAURENT.

Entwickelt beim Kochen mit Salzsäure-haltendem Weingeist Blausäure. LAURENT u. GERHARDT, ROBSON.

Löst sich nicht in Wasser.

Löst sich in 300—400 Theilen *Weingeist*, nicht in *Aether*.

QUADRAT's dem Benzoylazotid ähnlicher Körper.

Ann. Pharm. 71, 18.

Bildung. Beim Erhitzen des Schwefelcyanbenzoyls. ($2 C^{16}NH^6S^2 = C^{30}N^2H^{10} - 2CS^2$?)

Darstellung. Die beim Erhitzen von Schwefelcyanbenzoyl entstandene harzähnliche Masse wird mit Weingeist ausgezogen und die den Rückstand bildenden Nadeln mit Weingeist gewaschen. (Vergl. VI, 127.)

Eigenschaften. Feine Nadeln. Wird bei 100° nicht verändert.

			QUADRAT.
30 C	180	82,57	82,53
2 N	28	12,85	12,53
10 H	10	4,59	5,26
$C^{30}N^2H^{10}$	228	100,00	100,32

Wird durch Salpetersäure nicht zersetzt.

Löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in *Weingeist.*

Amaron.

LAURENT (1845). *Rev. scient.* 18, 207; *J. pr. Chem.* 35, 453; *Compt. rend.* 18, 1016.

Bildung und Darstellung. Die beim Erhitzen von Benzoylazotid im Retortenhalse sublimirte feste Substanz (VI, 161) wird zerrieben, durch Behandeln mit Aether vom anhängenden Oel befreit, mit Salzsäure-haltendem Weingeist gekocht, welcher Lophin auflöst, und der Rückstand mit Weingeist gewaschen, getrocknet, in kochendem Steinöl gelöst und die beim Erkalten der Lösung auskrystallisirten Nadeln mit Aether gewaschen.

Eigenschaften. Kleine farblose Nadeln. Geruchlos. Schmilzt bei 233° und erstarrt beim Erkalten zur strahligen Masse.

			LAURENT.
32 C	192	88,46	88,36
N	14	6,47	
11 H	11	5,07	5,16
$C^{32}NH^{11}$	217	100,00	

Wird nicht durch Kochen mit weingeistigem Kali zersetzt.

Löst sich nicht in Wasser.

Löst sich in Vitriolöl mit prächtiger blutrother Farbe, die auf Zusetzen von Wasser sogleich verschwindet; eine concentrirte Lösung in heifsem Vitriolöl scheidet Krystalle von Amaron aus im Verhältniss, als sie Wasser aus der Luft anzieht.

Löst sich wenig in kochender Salpetersäure, beim Erkalten in glänzenden Nadeln anschiefsend.

Löst sich sehr wenig in Weingeist, etwas leichter in Aether.

Azobenzoyl.

LAURENT (1837). *Ann. Chim. Phys.* 66, 185; *Pharm. Centr.* 1838, 294.

Bildung. Aus Blausäure-haltigem Bittermandelöl und Ammoniak. (VI, 17.)

Darstellung. Der zur Trennung des Benzoylazotids von dem beigemengten Azobenzoyl gebrauchte Weingeist (VI, 161) wird abgedampft, der Rückstand wieder mit Weingeist gekocht und so fort, bis die Krystalle von Azobenzoyl nicht mehr mit Benzoylazotid gemengt sind.

Eigenschaften. Weifses glänzendes, dem Stärkmehl ähnliches Pulver aus mikroskopischen sehr kleinen glatten schiefen rhombischen Säulen oder länglichen unregelmäfsig sechsseitigen Tafeln

bestehend. Geruchlos. Schmilzt in der Wärme zur dicken Flüssigkeit, welche beim Erkalten zum durchsichtigen Gummi erstarrt.

I.			II.		LAURENT.
42 C	252	85,42	44 C	85,71	85,24
2 N	28	9,49	2 N	9,09	
15 H	15	5,09	16 H	5,20	5,23
$C^{42}N^2H^{15}$	295	100,00	$C^{44}N^2H^{16}$	100,00	

Die Berechnung I. nach LAURENT gibt keinen Aufschluss über die Bildung des Azobenzoyls, nach II. ist es nach der Gleichung $3C^{14}H^6O^2 + NH^3 + CyH = C^{44}N^2H^{16} - 12HO$ entstanden und vielleicht als $C^{42}CyNH^{16}$ zu betrachten. L.

Zersetzt sich in höherer Temperatur in ein Oel, eine feste Substanz und Kohle.

Entwickelt beim Kochen mit Salzsäure-haltendem Weingeist Blausäure. LAURENT u. GERHARDT (*Compt. chim.* 1850, 113).

Löst sich nicht in Wasser.

Löst sich in mehr als 300 Th. kochendem *Weingeist*, viel leichter in *Aether*.

Benzhydramid.

$$C^{44}N^2H^{18}O^2 = C^{42}CyAdH^{16},O^2?$$

LAURENT. *Ann. Chim. Phys.* 66, 184; *Pharm. Centr.* 1838, 294.
LAURENT u. GERHARDT. *Compt. chim.* 1850, 114; *Compt. rend.* 30, 404.

Bildung. 1. Beim Einwirken von Ammoniak auf rohes Bittermandelöl. LAURENT. Beim Einwirken von Cyanammonium auf reines Bittermandelöl. LAURENT u. GERHARDT. ($3C^{14}H^6O^2 + NH^3 + C^2NH = C^{44}NH^{18}O^2 + 4HO$.)

Darstellung. Man kocht die gelbe harzähnliche Masse, welche man aus käuflichem Bittermandelöl und Ammoniak erhält, wiederholt mit Weingeist oder Aether und sucht aus der Krystallisation, welche man beim Erkalten der Flüssigkeit erhält, unter dem Mikroskop die Krystalle von Benzhydramid aus. (Vergl. VI, 17 u. 150.) Sie sind schwer von einer andern in Nadeln krystallisirenden Substanz zu trennen. LAURENT. — 2. Die heifse weingeistige Lösung, welche man bei der Darstellung des Benzoylazotids nach LAURENT u. GERHARDT (VI, 161, 2) erhält, scheidet beim Erkalten und freiwilligen Verdunsten kleine, mit Oeltropfen gemengte Nadeln aus, die schnell mit etwas Aetherweingeist gewaschen und aus heifsem Weingeist umkrystallisirt werden. LAURENT u. GERHARDT.

Eigenschaften. Farblose mikroskopische rectanguläre Säulen mit 2 sich unter einem stumpfen Winkel schneidenden Endflächen. LAURENT, LAURENT u. GERHARDT. Zuweilen sind 2 Seitenkanten abgestumpft, so dass 6seitige Säulen entstehen. LAURENT. Schmilzt ohne Zersetzung und gesteht beim Erkalten zur harzähnlichen Masse.

			LAURENT.	LAURENT u. GERH.
44 C	264	80,98	83,84	80,27
2 N	28	8,59	8,90	9,50
18 H	18	5,52	6,16	5,41
2 O	16	4,91	1,10	4,82
$C^{44}N^2H^{18}O^2$	326	100,00	100,00	100,00

LAURENT stellte nach seiner Analyse, die nach LAURENT u. GERHARDT vermuthlich mit unreiner Substanz gemacht war, die Formel $C^{42}N^{2}H^{18}$ auf, wonach das Benzhydramid isomer mit Hydrobenzamid wäre.

Zersetzungen. 1. Entwickelt über den Schmelzpunct erhitzt starken Geruch nach Blausäure und gibt ein Oel, ein krystallisches Sublimat und wenig Kohle. LAURENT, LAURENT u. GERHARDT. — 2. Wird von kalter Salzsäure nicht zersetzt. LAURENT. Gibt beim Kochen mit Salzsäure-haltendem Weingeist Blausäure und Salmiak. LAURENT u. GERHARDT.

Löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leichter in heifsem *Weingeist*, sehr leicht in *Aether*.

Anhang zu Benzhydramid.

Benzamil.

LAURENT (1845). *Rev. scient.* 19, 446; *J. pr. Chem.* 35, 467.

Wurde auf folgende Weise erhalten: Mit Kali geschütteltes Bittermandelöl wurde destillirt und als ungefähr $^2/_3$ übergegangen waren, der in der Retorte gebliebene Rest in Aetherweingeist gelöst, und in die Lösung Ammoniakgas geleitet; der entstandene Bodensatz wurde von der darüber stehenden Flüssigkeit getrennt und mit viel Aether gekocht. Die Lösung erfüllte sich beim Erkalten mit feinen seidenglänzenden Krystallen; aufserdem erhält man noch Benzamil als weifses Pulver.

Es scheidet sich aus einer Lösung in sehr viel heifsem Aether als weifses Pulver aus, welches aus mikroskopischen geraden rhomboidischen Säulen besteht, deren Endflächen durch 2 auf die scharfen Seitenkanten aufgesetzte Flächen ersetzt sind. Schmilzt bei 170°, bleibt nach dem Erkalten lange breiartig flüssig.

			LAURENT.
56 C	336	80,7	80,4
20 H	20	6,7	6,6
2 N	28	4,8	4,9
4 O	32	7,8	8,1
$C^{56}H^{20}N^{2}O^{4}$	436	100,0	100,0

War nach LAURENT nicht ganz rein.

Zersetzungen. Destillirt scheinbar unverändert, das Destillat löst sich aber leicht in Aether. Gibt mit Salpetersäure ein beim Erkalten krystallisirendes Oel. Wird beim Kochen mit Salzsäure oder Weingeist zersetzt, indem eine geringe Menge eines weifsen Pulvers bleibt. Wird von weingeistigem Kali leicht gelöst, beim Erkalten scheidet sich ein krystallischer Körper aus.

In *Weingeist*, *Aether* und *Steinöl* selbst beim Kochen fast unlöslich.

Azobenzoid. $C^{86}N^{5}H^{37}$?

LAURENT (1837). *Ann. Chim. Phys.* 66, 190; *Pharm. Centr.* 1838, 295.

Bildung und Darstellung. Aus rohem Bittermandelöl und Ammoniak. (VI, 17.)

Eigenschaften. Weifses Pulver, unter dem Mikroskop nicht krystallisch erscheinend. Gesteht nach dem Schmelzen in krystallischen Körnchen.

I.			II.			LAURENT.
84 C	504	83,03	86 C	516	82,82	82,96
5 N	70	11,53	5 N	70	11,24	11,76
33 H	33	5,44	37 H	37	5,94	5,60
$C^{84}N^{5}H^{33}$	607	100,00	$C^{86}N^{5}H^{37}$	623	100,00	100,32

Isomer mit Azobenzoidin und nach LAURENT (I.) mit Azobenzoilid. Wenn Azobenzoid und Azobenzoidin nach LAURENT u. GERHARDT (*Compt. chim.* 1850, 113) ihre Entstehung der Mitwirkung der Blausäure verdanken, so lässt sich ihre Bildung am einfachsten durch die Gleichung $6C^{14}H^{6}O^{2} + 4NH^{3} + CyH = C^{86}N^{5}H^{37} + 12HO$ ausdrücken. Die Formel $C^{86}N^{5}H^{37}$ (s. Berechnung II.) lässt sich auf mannigfache Weise auf die Benzenreihe beziehen, z. B. $C^{84}CyAd^{3}NH^{31}$; $C^{84}Ad^{2}N^{2}H^{32},CyH$; $C^{84}CyAd^{2}N^{2}H^{31},H^{2}$ u. s. w. schreiben. L.

Liefert beim Erhitzen ein Oel und ein festes Sublimat.

Unlöslich in *Weingeist* und *Aether*.

Azobenzoidin. $C^{86}N^{5}H^{37}$?

LAURENT (1841). *N. Ann. Chim Phys.* 1, 302; *Ann. Pharm.* 38. 329; *Pharm. Centr.* 1841, 501.

Bildung und Darstellung. Aus rohem Bittermandelöl und Ammoniak. (VI, 17.) Durch 2maliges Umkrystallisiren aus Aether gereinigt.

Eigenschaften. Farblose, mikroskopische, sechsseitige, schief rhombische Säulen mit 2 Zuspitzungsflächen. Geruchlos. Schmilzt beim Erhitzen und gesteht beim Erkalten zur unkrystallischen durchsichtigen Masse.

	LAURENT.
C	83,32
N	11,50
H	5,55
	100,37

Isomer mit Azobenzoid (und Azobenzoilid?).

Wird von Salpetersäure unter Zersetzung gelöst; beim Erkalten scheiden sich kleine Nadeln aus, die in Wasser fast unlöslich sind, aber von Ammoniak gelöst werden. — Löst sich in heifser Schwefelsäure mit gelber Farbe; Ammoniak fällt daraus eine weifse Materie. — Wird beim Kochen mit Salzsäure zersetzt (unter Entwicklung von Blausäure? Vergl. LAURENT u. GERHARDT (*Compt. chim.* 1850, 113).

Löst sich kaum in *Weingeist*, wenig in *Aether*.

Benzimid.
$C^{46}N^{2}H^{18}O^{4} = C^{42}Cy^{2}H^{18}O^{4}$.

LAURENT (1836). *Ann. Chim. Phys.* 59, 397; *Ann. Pharm.* 17, 88; *Pogg.* 36, 497. — *Ann. Chim. Phys.* 66, 193. — *Rev. scient.* 10, 120; *J. pr. Chem.* 27, 309; *Pharm. Centr.* 1836, 127; 1842, 242.
ZININ. *Ann. Pharm.* 34, 188; *Pharm. Centr.* 1840, 460.
GREGORY. *Ann. Pharm.* 54, 372.
LAURENT u. GERHARDT. *Compt. chim.* 1850, 116; *Compt. rend.* 30, 404.

Hydrure de cyanobenzoïle.

Bildung. Beim Einwirken von Blausäure auf Bittermandelöl. ($3C^{14}H^{6}O^{2} + 2C^{2}NH = C^{46}N^{2}H^{18}O^{4} + 2HO$.) Findet sich im rohen Bittermandelöl. WINCKLER (*Repert.* 92, 328.).

Darstellung. 1. Reines Bittermandelöl mit $^{1}/_{4}$Maafs fast wasserfreier Blausäure versetzt, wird mit dem gleichen Maafs concentrirter weingeistiger Kalilösung, die mit 6 Theilen Weingeist verdünnt ist, geschüttelt, gelinde erwärmt und einige Zeit stehen gelassen; es scheidet sich ein weifser käsig-flockiger Niederschlag aus, welcher vom Oel getrennt, mit Wasser ausgekocht, welches Benzoin auszieht, und durch Auflösen in Weingeist gereinigt wird. ZININ. — GREGORY erhielt Benzimid, als er rohes Bittermandelöl 10 Jahre lang mit Kalilauge hatte stehen lassen.

Nach ZININ erhält man beim Behandeln von Bittermandelöl mit Kalilauge immer Benzimid statt Benzoin, wenn das Bittermandelöl sehr viel Blausäure hält. — 2. Der beim Rectificiren von Bittermandelöl in der Retorte bleibende harzähnliche, hauptsächlich aus Benzoin und Benzimid bestehende Rückstand wird in kochendem Weingeist gelöst; beim Erkalten scheidet sich das Benzimid aus, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist gereinigt wird. WINCKLER.

Eigenschaften. Farblose, leichte, etwas perlglänzende, aus mikroskopischen Nadeln und Blättchen bestehende Flocken. LAURENT. Weifse oder grünlichweifse, lockere, abfärbende Masse. ZININ. Mikroskopische, leichte, gelblichweifse, abfärbende, glanzlose Krystalle. GREGORY. Schmilzt beim Erhitzen und gesteht bei 167° zur strahligen Masse. LAURENT. Schmilzt bei hoher Temperatur ohne Zersetzung. GREGORY. Geruchlos. Lässt sich nicht unzersetzt verflüchtigen. LAURENT.

			LAURENT.	ZININ.	GREGORY.
46 C	276	77,89	76,46	77,28	77,67
2 N	28	7,99	7,00	7,76	8,20
18 H	18	5,08	4,94	5,09	5,17
4 O	32	9,04	10,60	9,85	8,96
$C^{46}N^2H^{18}O^4$	354	100,00	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Wird in starker Hitze braun und verflüchtigt sich, Kohle lassend. ZININ. Zersetzt sich bei starker Hitze und entwickelt den Geruch nach Bittermandelöl. GREGORY. Verbrennt auf Platinblech mit rother rufsender Flamme. LAURENT. — 2. Löst sich in heifser *Salpetersäure* ohne Entwicklung salpetriger Dämpfe; wird durch Wasser oder Ammoniak nicht daraus gefällt. Entwickelt beim Erhitzen mit Salpetersäure und Weingeist rothe Dämpfe und gibt Benzoevinester und Ammoniak. LAURENT. Löst sich in Salpetersäure unter Zersetzung. ZININ. — 3. Löst sich in kochender *Salzsäure* unter Zersetzung, indem ein Oel vom Geruch des Bittermandelöls entsteht. LAURENT. Gibt beim Kochen mit Salzsäure Bittermandelöl und Salmiak, GREGORY; wahrscheinlich auch Ameisensäure: $C^{46}N^2H^{18}O^4 + 10\,HO = 3\,C^{14}H^6O^2 + 2\,C^2H^2O^4 + 2\,NH^3$, GERHARDT (*Traité* 3, 194). Vergl. *Compt. chim.* 1850, 116. — 4. Gibt beim Erhitzen mit *Vitriolöl* eine zuerst smaragdgrüne Lösung, die später gelb und dann schwarz wird, während Benzoesäure sublimirt. LAURENT. Löst sich völlig trocken in rauchendem Vitriolöl mit dunkelindigblauer Farbe, in etwas feuchtem Zustande mit smaragdgrüner Farbe, die dann in Gelb übergeht. LAURENT. Löst sich in Vitriolöl mit smaragdgrüner Farbe, die bald in Roth übergeht und wird durch Wasser unverändert gefällt. ZININ, GREGORY. — 5. Gibt beim Erhitzen mit starken Basen Benzin. GREGORY. Gibt beim Erhitzen mit Kalihydrat, das mit etwas Weingeist befeuchtet ist, Ammoniak und benzoesaures Kali. LAURENT.

Verbindungen. Löst sich nicht in *Wasser*.

Löst sich wenig in kochendem *Weingeist* und *Aether*. LAURENT, ZININ, GREGORY. Besser in *Holzgeist*. LAURENT.

Thiobenzaldin.

$C^{42}NH^{19}S^{4}$ (= $C^{42}AdH^{17},S^{4}$ oder $C^{42}AdH^{15}S^{2},2HS$?

LAURENT (1841). *N. Ann. Chim. Phys.* 1, 295; *Ann. Pharm.* 38, 323. — *Rev. scient.* 16, 393. — *Compt. rend.* 31, 352; *Pharm. Centr.* 1841, 498.

Sulfobenzoylwasserstoff, Hydrure de sulfazobenzoïle, Sulfazoture de benzène.

Bildung. Beim Einwirken von Hydrothionammoniak auf Bittermandelöl. Hierbei wird wohl zuerst Schwefelbenzen entstehen: $3 C^{28}H^{12}S^{4} + 2NH^{3} = 2 C^{42}NH^{19}S^{4} + 4 HS$.

Darstellung. 1. Entsteht gewöhnlich in geringer Menge bei der Bereitung des Schwefelbenzens aus Bittermandelöl und Hydrothionammoniak und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten des weingeistigen Filtrats (VI, 132). — 2. Man fügt zur Lösung von 1 Maafs rohem Bittermandelöl in 4 bis 5 Maafs Aether 1 Maafs Hydrothionammoniak und reinigt die nach 3 bis 4 Wochen entstandene Krystallkruste durch Umkrystallisiren aus Aether. — 3. 1 Maafs Bittermandelöl mit 1 bis 2 Maafs Hydrothionammoniak übergossen erstarrt in 4 bis 8 Wochen gröfstentheils zu einer bald harzartigen, bald mehr krystallischen Masse. Diese wird durch Waschen mit Aether von einer öligen Materie befreit, dann wiederholt aus kochendem Aether umkrystallisirt. — Hierbei entstehen noch verschiedene Stoffe. (Vergl. VI, 17.) Nach 3 erhielt LAURENT einmal nur Benzoylazotid und ein dickes Oel; bisweilen entsteht neben Thiobenzaldin noch Benzoylazotid oder ein weifses, in Aether unlösliches Pulver. Einmal entstanden dabei in kaltem Aether lösliche, dem Kalkspath ähnliche Rhomboeder.

Eigenschaften. Farblose perlglänzende Blättchen oder durch langsames freiwilliges Verdunsten der ätherischen Lösung erhalten, ziemlich grofse schiefe rectanguläre Säulen des 2- u. 1-gliedrigen Systems. *Fig.* 97 ohne f und h und mit vorherrschenden Flächen m. [oP . ∞P∞. (∞P∞.) ∞P.] i : t = ungefähr 129°, bei andern Krystallen = 98°, u : u' = 121° 40', y : u = 122° 30'. Mit 3 deutlichen Spaltungen, am deutlichsten nach m. Schmilzt bei 125°, wird beim Erkalten fadenziehend und erstarrt gummiartig. Ertheilt den Fingern den widrigen Geruch wie Schwefelbenzen.

			LAURENT.
42 C	252	72,21	72,31
N	14	4,01	3,20
19 H	19	5,44	5,31
4 S	64	18,34	18,00
$C^{42}NH^{19}S^{4}$	349	100,00	98,92

Verhält sich zur Benzenreihe wie das Thialdin zur Vinereihe. — LAURENT stellte nach der mitgetheilten Analyse die Formel $C^{126}N^{2}H^{56}S^{12}$ auf, die er aber später (*Compt. rend.* 31, 352) nach einer neuen Stickstoffbestimmung mit der obigen vertauschte.

Zersetzungen. 1. Wird bei starkem Erhitzen bläulich, dann rothgelb und entwickelt Ammoniak; beim Erkalten erstarrt die Masse strahlig. Gibt bei der Destillation ein Oel und die meisten Zersetzungsproducte des Schwefelbenzens. — 2. Wird von *Brom* unter Aufbrausen zersetzt; es entsteht Hydrobromammoniak und ein durch Aether ausziehbares Oel, welches beim Verdunsten der Lösung zum Theil krystallisirt. — 3. Wird bei mäfsigem Erwärmen mit *Salpetersäure*

heftig angegriffen; es sammelt sich auf der Oberfläche ein Oel, welches Bittermandelöl zu sein scheint. Beim Kochen entsteht Benzoesäure. — 4. Gibt mit heifsem *Vitriolöl* eine schöne carminrothe Lösung; Wasser zerstört die Farbe und fällt gelbe Flocken. — 5. Weingeistiges *Kali* entwickelt beim Kochen Ammoniak; Wasser fällt daraus ein an der Luft krystallisirendes Oel, und Säuren entwickeln Hydrothion. — Bei anhaltendem Kochen mit Weingeist entwickelt sich Hydrothion.

Löst sich in 20 bis 30 Th. kochendem *Aether*.

Anhang zu Thiobenzaldin.

Azobenzoylschwefelwasserstoff.

LAURENT. *N. Ann. Chim. Phys.* 1, 300; *Ann. Pharm.* 38, 327; *Pharm. Centr.* 1841, 500.

Sulfhydrate d'azobenzoïle.

Bildung und Darstellung. Ein Gemisch von 1 Maafs rohem Bittermandelöl, 1 M. Hydrothionammoniak und 1 M. Ammoniak ½ Jahr in einer verschlossenen Flasche sich selbst überlassen, erstarrt gröfstentheils. Bei dem Behandeln mit wenig kochendem Aether bleibt eine geringe Menge Azobenzoylschwefelwasserstoff.

Weifses Krystallpulver, aus mikroskopischen Rhomben oder Rhomboiden bestehend, deren scharfe Kanten oft abgestumpft sind. Geruchlos.

			LAURENT.
42 C	252	72,84	71,2
2 N	28	8,09	8,7
18 H	18	5,20	5,2
3 S	48	13,87	12,0
$C^{42}N^2H^{18}S^3$	346	100,00	97,1

Da die Analyse 3 Proc. Verlust gab, legt LAURENT wenig Werth auf die daraus abgeleitete Formel. — Vielleicht ist die Verbindung $C^{42}N^2H^{21}S^3 = S^{42}Ad^2H^{15}S,2HS$ und nach der Gleichung $3C^{28}H^{12}S^4 + 4NH^3 = 2C^{42}N^2H^{21}S^3 + 6HS$ entstanden. L.

Löst sich kaum in *Weingeist*, wenig in kochendem *Aether*.

Benzoylureid. $C^{50}N^8H^{28}O^8$.

LAURENT u. GERHARDT. *Compt. chim.* 1850, 119; *Compt. rend.* 30, 405.

Bildung. Beim Einwirken von Harnstoff auf Bittermandelöl ($3C^{14}H^6O^2 + 4C^2N^2H^4O^2 = C^{50}N^8H^{28}O^8 + 6HO$).

Darstellung. Ein Gemenge von 5 Th. gepulvertem Harnstoff und 2 Th. Bittermandelöl wird beim Erwärmen schon unter 100° vollkommen flüssig und erstarrt bald darauf zur festen Masse. Am zweckmäfsigsten erwärmt man das Gemenge in einer Schale auf dem Sandbade unter Umrühren mit einem Pistill. Die feste Masse wird gepulvert, durch Aether von etwa überschüssigem Bittermandelöl befreit, mit viel Wasser gekocht, bis aus dem Filtrat beim Abdampfen kein Harnstoff mehr krystallisirt und bei 120° getrocknet.

Eigenschaften. Amorphes weifses geschmack- und geruchloses Pulver. Scheidet sich beim Verdunsten der weingeistigen Lösung in unkrystallischen Krusten aus.

			LAURENT u. GERHARDT.
50 C	300	59,52	59,70
8 N	112	22,22	21,68
28 H	28	5,55	5,54
8 O	64	12,71	13,08
$C^{50}N^8H^{28}O^8$	504	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Wird bei 170° gelb und entwickelt einige Grade darüber Bittermandelöl. Bei der trocknen Destillation geht Bittermandelöl und Ammoniak-haltendes Wasser über und es bleibt ein gelber Rückstand, der sich wenig in Weingeist und Aether löst und bei starker Hitze ganz verschwindet. — 2. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Bittermandelöl und Harnstoff. — 3. Wird beim Kochen mit Kalilauge allmälig zersetzt, indem mit den Wasserdämpfen Bittermandelöl und Ammoniak entweichen. Die Lösung hält benzoesaures Kali.

Löst sich nicht in Wasser.

Löst sich in *Weingeist.* Unlöslich in *Aether.*

Benzoinam.

$C^{28}NH^{12}O$ (= $C^{28}AdH^{10}O$?).

LAURENT (1844). *Compt. chim.* 1845, 37; *Pharm. Centr.* 1845, 829.

Bildung. Beim Einwirken von weingeistigem Ammoniak auf Benzoin. ($C^{28}H^{12}O^4 + NH^3 = C^{28}NH^{12}O + 3HO$.) Entsteht zuweilen beim Einwirken von Ammoniak auf rohes Bittermandelöl, wohl weil dieses fast immer Benzoin enthält.

Darstellung. Das aus Benzoin und weingeistigem Ammoniak bei ruhigem Stehen erhaltene Gemenge (VI, 138) wird mit Weingeist ausgekocht, wobei Benzoinam gemengt mit dem krystallischen Körper 2. bleibt; beim Kochen mit weingeistigem Kali löst sich 2 auf, die Flüssigkeit wird darauf mit etwas Weingeist verdünnt und filtrirt. Das Filtrat gibt mit Wasser einen Niederschlag, welcher aber nicht aus unverändertem 2. besteht. Das auf dem Filter befindliche Benzoinam wird in kochendem, etwas Salzsäure haltenden Weingeist gelöst, und aus der Lösung mit Ammoniak gefällt.

Weifse mikroskopische Nadeln. Geruchlos.

			LAURENT.
28 C	168	83,15	82,9
N	14	6,90	7,4
12 H	12	5,90	5,9
O	8	4,05	3,8
$C^{28}NH^{12}O$	202	100,00	100,0

Scheint von Kali nicht zersetzt zu werden.

Löst sich bei gelinder Wärme in Vitriolöl mit röthlicher Farbe; Wasser fällt aus der Lösung pomeranzengelbe Flocken.

Löst sich leicht in kochendem, Salzsäure haltenden Weingeist, die Lösung setzt beim Verdünnen mit Wasser einen Theil des Benzoinams ab, das Uebrige bei Zusatz von Ammoniak.

Benzoinamid.

$C^{84}N^4H^{36}$ (= $C^{84}Ad^2N^2H^{32}$?).

Laurent (1837). *Ann. Chim. Phys.* 66, 189; *Pharm. Centr.* 1838, 295.

Bildung. Beim Einwirken von wässrigem Ammoniak auf Benzoin. ($3\,C^{28}H^{12}O^4 + 4\,NH^3 = C^{84}N^4H^{36} + 12\,HO$.)

Darstellung. Benzoin in einer verschlossenen Flasche mit Ammoniak übergossen bildet nach 8 Wochen ein weifses Pulver, welches mit Weingeist gekocht wird, um unverändertes Benzoin auszuziehen. Der Rückstand wird aus kochendem Aether umkrystallisirt.

Eigenschaften. Weifses, aus mikroskopischen sehr feinen seidenglänzenden Nadeln bestehendes Pulver. Gesteht nach dem Schmelzen zur fasrigen Masse. Lässt sich unzersetzt destilliren.

			Laurent.
84 C	504	84,56	83,45
4 N	56	9,40	8,94
36 H	36	6,04	5,55
$C^{84}N^4H^{36}$	516	100,00	98,94

Polymer oder isomer mit Hydrobenzamid.

Löst sich nicht in Wasser.

Löst sich sehr wenig in *Weingeist* und *Aether*.

Imabenzil.

$C^{28}NH^{11}O^2$ (= $C^{28}AdH^9O^2$ oder $C^{28}NH^{11},O^2$?).

Laurent (1843). *Rev. scient.* 10, 122; 19, 442; *J. pr. Chem.* 27, 312; 35, 463; *Pharm. Centr.* 1843, 243.

Bildung. Beim Einwirken von Ammoniak auf Benzil. ($C^{28}H^{10}O^4 + NH^3 = C^{28}NH^{11}O^2 + 2\,HO$.)

Darstellung. Man löst Benzil in warmem absoluten Weingeist, leitet durch die noch warme Lösung trocknes Ammoniakgas und lässt während des Durchleitens erkalten. Nach 24 Stunden wird die Flüssigkeit mit dem entstandenen Bodensatz (VI, 145) zum Kochen erhitzt, und kochend filtrirt; auf dem Filter bleibt Imabenzil, welches mit Aether gewaschen wird.

Eigenschaften. Weifses geruchloses Pulver. Scheidet sich aus der Lösung in kochendem Aetherweingeist in mikroskopischen geraden rhombischen Säulen aus, welche durch 2 auf die stumpfen Seitenkanten gesetzte Flächen zugespitzt sind. Schmilzt bei 140°, bleibt beim Erkalten weich und klebrig und gesteht dann, ohne zu krystallisiren.

			Laurent.	
28 C	168	80,38	80,0	80,34
N	14	6,71	7,3	6,80
11 H	11	5,26	5,3	5,18
2 O	16	7,65	7,4	7,68
$C^{28}NH^{11}O^2$	209	100,00	100,0	100,00

Zersetzungen. 1. Wird schon während des Schmelzens theilweise zersetzt. Bei der trocknen Destillation bleibt kein kohliger Rückstand und entwickelt sich kein Gas. — 2. Gibt beim gelinden Erwärmen

mit Salpetersäure unter Entwicklung rother Dämpfe ein gelbes Oel, welches beim Erkalten krystallisch erstarrt und in Weingeist löslich ist, daraus in kleinen büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirend, sich aber nicht in Ammoniak löst. — 3. Wird beim Kochen mit weingeistiger Salzsäure nicht verändert. Löst sich in gelinde erwärmtem Vitriolöl, die Lösung gibt nach Zusatz von Wasser Benzilam. — 5. Löst sich leicht in kochendem weingeistigen Kali; aus der Lösung wird durch Wasser Benzilimid gefällt, die Lösung hält dann nur Kali.

Löst sich fast gar nicht in kochendem *Weingeist* und *Aether*.

Benzilim.

$$C^{56}N^2H^{22}O^4 = C^{56}Ad^2H^{18}O^4.$$

LAURENT (1845). *Rev. scient.* 19, 442; *J. pr. Chem.* 35, 463.

Benzilimid.

Bildung. 1. Beim Einwirken von Ammoniak auf Benzil. ($2C^{28}H^{10}O^4 + 2NH^3 = C^{56}N^2H^{22}O^4 + 4HO.$) — 2. Beim Kochen von Imabenzil mit weingeistigem Kali.

Darstellung. 1. Das heifse Filtrat von der Darstellung des Imabenzils (VI, 170) setzt beim Erkalten feine Nadeln von Benzilim ab, gemengt mit einigen dicken Krystallen von Benzilam. Die decanthirte Mutterlauge gibt beim freiwilligen Verdunsten neben Benzilamkrystallen noch wenige Krystalle von Benzilim. Das Benzilim wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist gereinigt. — 2. Man löst Imabenzil in kochendem weingeistigen Kali und vermischt die Lösung mit Wasser, wodurch Benzilim gefällt wird.

Eigenschaften. Weifse seidenglänzende, äufserst feine Nadeln, die unter dem Mikroskop büschelförmig vereinigt erscheinen. Schmilzt bei 130°, wird beim Erkalten gummiartig und erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur, ohne zu krystallisiren.

			LAURENT.
56 C	336	80,38	80,0
2 N	28	6,71	7,0
22 H	22	5,26	5,6
4 O	32	7,65	7,4
$C^{56}N^2H^{22}O^4$	418	100,00	100,0

Polymer (oder isomer) mit Imabenzil. — Wird von LAURENT (*Methode de chimie* 108) als Nitril der Benzilsäure betrachtet = $C^{28}NH^{11}O^2$.

Zersetzungen. 1. Gibt beim Schmelzen dieselben Zersetzungsproducte wie das Imabenzil. Destillirt scheinbar ohne Zersetzung, aber das Destillat löst sich sehr leicht in Aether und krystallisirt beim Verdunsten daraus in Nadeln. — 2. Wird von erwärmter Salpetersäure unter Entwicklung rother Dämpfe leicht zersetzt und gibt dieselben Producte wie Imabenzil. — 3. Löst sich in gelinde erwärmtem Vitriolöl, die Lösung scheidet auf Zusatz von Wasser Benzilam aus. — 4. Wird durch Salzsäure nicht zersetzt.

Löst sich wenig in *Weingeist* und *Aether*.

Benzilam.

$C^{28}NH^9$.

LAURENT (1845). *Rev. scient.* 19, 443; *J. pr. Chem.* 35, 464.

Bildung. 1. Beim Einwirken von Ammoniak auf Benzil. ($C^{28}H^{10}O^4 + NH^3 = C^{28}NH^9 + 4HO$.) — 2. Beim Auflösen von Imabenzil oder Benzilim in Vitriolöl. ($C^{28}NH^{11}O^2 = C^{28}NH^9 + 2HO$.)

Darstellung. 1. Die bei der Darstellung des Benzilims erhaltenen dicken Krystalle werden durch mehrmaliges Krystallisiren aus kaltem Aetherweingeist gereinigt. — 2. Man wäscht die beim Einwirken von Ammoniak auf Benzil erhaltene feste Masse mit Weingeist, löst das so erhaltene Gemenge von Imabenzil und Benzilim in gelinde erwärmtem Vitriolöl und verdünnt die Lösung mit Wasser; es scheidet sich anfangs ein Oel aus, welches fast sogleich erstarrt. Dieses wird mit Wasser und darauf schnell mit wenig Weingeist gewaschen, in Aetherweingeist gelöst und die Lösung freiwillig verdunsten gelassen.

Eigenschaften. Farblose gerade rectanguläre Säulen. *Fig.* 69 ohne p und i und sehr schmal. ($\infty\breve{P}\infty \cdot \infty\bar{P}\infty \cdot \bar{P}\infty$). y : y' = 106°; t : m = 90°; t : u = 115°. Krystallisirt aus Weingeist in 1 — 2 Zoll langen, aus Aether in kurzen, aber dicken Säulen. — Schmilzt bei 105° und krystallisirt, wenn es nicht vollständig geschmolzen war, nahe unter 105° wieder in Nadeln; nach vollständigem Schmelzen bleibt es beim Erkalten auf gewöhnliche Temperatur flüssig und erstarrt allmälig, ohne zu krystallisiren, wird aber dann bei gelindem Erwärmen undurchsichtig und krystallisch.

			LAURENT.
28 C	168	87,94	87,63
N	14	7,33	7,60
9 H	9	4,73	5,00
$C^{28}NH^9$	191	100,00	99,63

Wird durch Salpetersäure rasch zersetzt, indem ein Oel entsteht, welches beim Erkalten in Nadeln krystallisirt und nicht in Aether löslich ist.

Wird durch kochendes weingeistiges Kali nicht zersetzt.

Löst sich leicht in Vitriolöl, durch Wasser unverändert fällbar.

Löst sich sehr leicht in *Weingeist* und in *Aether.*

Azobenzil.

$C^{42}NH^{15}O^2$.

ZININ (1840). *Ann. Pharm.* 34, 190.
LAURENT. *Rev. scient.* 19, 445; *J. pr. Chem.* 35, 466.

Bildung und Darstellung. Beim Vermischen einer nicht zu concentrirten weingeistigen Benzillösung mit wässrigem Ammoniak entsteht ein körniger weifser Niederschlag, welcher, nachdem er 10 Stunden mit der Flüssigkeit bei 70° gestanden, gewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt wird. Die Flüssigkeit, welche das Azobenzil abgeschieden hat, hält Benzoevinester und wie es scheint, einen in Weingeist leicht löslichen Stoff, der in kleinen Nadeln krystallisirt [wohl Benzilam. L.]. Derselbe entsteht reichlicher, wenn eine weingeistige Lösung von Benzil unter beständigem

Sieden allmälig mit Ammoniak versetzt wird, bis die kochende Flüssigkeit sich milchig trübt.

Eigenschaften. Weifse, sehr glänzende, irisirende, dünne, glatte Nadeln und Blätter.

I.			II.			Zinin.
42 C	252	87,20	42 C	252	84,85	84,39
N	14	4,48	N	14	4,71	4,64
15 H	15	5,19	15 H	15	5,05	5,18
O	8	2,77	2 O	16	5,39	5,79
$C^{42}NH^{15}O$	289	100,00	$C^{42}NH^{15}O^2$	297	100,00	100,00

Nach Zinin's Formel (I.) gibt Laurent für die Bildung des Azobenzils die Gleichung: $5 C^{28}H^{10}O^4 + 2 NH^3 = 2 C^{42}NH^{15}O + 4 C^{14}H^6O^4 + 2 HO$, wobei auf die gleichzeitige Bildung von Benzoevinester Rücksicht genommen ist. Nach der Formel (II.) geschieht die Bildung des Azobenzils gleichzeitig mit der von Benzoesäure und Benzilam nach der Gleichung: $4 C^{28}H^{10}O^4 + 3 NH^3 = C^{42}NH^{15}O^2 + 2 C^{28}NH^{19} + C^{14}H^6O^4 + 10 HO$. L.

Ist fast unlöslich in Wasser, Kali und Ammoniak.

Löst sich in weingeistigem Kali, Ammoniak und Salzsäure, daraus unverändert krystallisirend, die Lösung wird durch weingeistiges salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt.

Löslich in *Weingeist*.

Tolen-Reihe.

A. Stammreihe.

Stammkern $C^{14}H^8$.

Toluol. $C^{14}H^8$.

Pelletier u. Walter (1837). *Ann. Chim. Phys.* 67, 269; *Pogg.* 44, 81; *Pharm. Centr.* 1837, 551.
Couerbe. *Ann. Chim. Phys.* 69, 184; *J. pr. Chem.* 18, 65.
Deville. *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 152, 168; *J. pr. Chem.* 25, 336; Ausz. *J. Pharm.* 27, 636, 640; *Pharm.* 1842, 194.
Glénard u. Boudault. *N. Ann. Chim. Phys.* 4, 274; Ausz. *Compt. rend.* 17, 503; auch *J. pr. Chem.* 31, 111. — *N. J. Pharm.* 6, 250; Ausz. *Compt. rend.* 19, 505; *J. pr. Chem.* 33, 466; *Pharm. Centr.* 1844, 155.
Blyth u. Hoffmann. *Ann. Pharm.* 53, 325.
Muspratt u. Hoffmann. *Ann. Pharm.* 54, 9; *Pharm. Centr.* 1845, 514.
Noad. *Ann. Pharm.* 63, 305.
E. Kopp. *Compt. chim.* 1849, 149.
Mansfield. *Chem. soc.* 1, 266; auch *Ann. Pharm.* 69, 478.
Cahours. *Compt. rend.* 28, 384; auch *J. pr. Chem.* 47, 423; *Compt. rend.* 30, 319.
Wilson. *Ann. Pharm.* 77, 216; *Chem. soc.* 3, 154.
Völkel. *Ann. Pharm.* 86, 334.
Cannizaro. *Ann. Pharm.* 90, 252; briefl. Mittheilung.
Ritthausen. *J. pr. Chem.* 61, 74; *Pharm. Centr.* 1854, 350.

Retinaphta, Pelletier u. Walter, *Heptacarbure quadrihydrique*, Couerbe, *Benzoen*, Deville, *Dracyl*, Glénard u. Boudault, *Toluène*, Cahours. [*Tole*. Gm.]

Bildung. 1. Beim Einwirken von Kali auf Benzalkohol. Cannizaro. ($3 C^{14}H^{8}O^{2} + KO,HO = C^{14}H^{5}O^{3},KO + 2C^{14}H^{8} + 4HO.$) — 2. Beim Erhitzen von Toluylsäure mit überschüssigem Kalk. ($C^{16}H^{8}O^{4} = C^{14}H^{8} + 2CO^{2}$) Noad. — 3. Bei der trocknen Destillation des Tolubalsams, Deville, Muspratt u. Hoffmann, E. Kopp; des Drachenbluts, Glenard u. Boudault; des Harzes von *pinus maritima*. Pelletier u. Walter. — 4. Bei der Bereituug des Leuchtgases durch Destillation von Harz und etwas fettem Oel. Couerbe. — 5. Bei der trocknen Destillation des Holzes, Völkel, und der Steinkohlen; findet sich in reichlicher Menge im Steinkohlentheeröl, Mansfield.

Darstellung. 1. *Aus Benzalkohol.* — Wenn man Benzalkohol mit dem 4- bis 5-fachen Volum einer concentrirten weingeistigen Kalilösung in einem Apparat destillirt, in welchen die weniger flüchtigen Körper wieder zurückfliefsen können, so geht zuerst aller Weingeist über, darauf Wasser mit etwas unverändertem Benzalkohol und zuletzt, wenn der Rückstand fest geworden ist, ein Gemenge von Toluol mit Benzalkohol. Dieses wird für sich destillirt, das unter 116° Uebergehende besonders aufgefangen, mit Vitriolöl geschüttelt, wodurch der Benzalkohol verharzt und aufgelöst wird, die decanthirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Alkali gewaschen und 2mal über wasserfreier Phosphorsäure rectificirt. Cannizaro.

2. *Aus Tolubalsam.* — Durch Destilliren mit etwas Wasser von Tolen, Cinnamein und einem Theil der Benzoesäure befreite Tolubalsam wird zum Entfernen des Wassers im kupfernen Kessel erhitzt, bis er nicht mehr aufschäumt, und darauf in einer Retorte, die nur zum vierten Theil damit angefüllt wird, der Destillation unterworfen. Zuerst geht unter ruhigem Kochen fast reine Benzoesäure über (Benzoesäure und wenig Zimmtsäure, welche in der Vorlage krystallisch erstarren und woraus durch Destilliren mit Wasser noch viel Toluol gewonnen wird, Muspratt u. Hoffmann), darauf erfordert das Kochen verstärkteres Feuer, wird unregelmäfsig, die Masse schäumt stark auf und muss daher oft umgeschüttelt werden; später wird das Kochen wieder ruhiger. Hierbei geht aufser Kohlensäure, Kohlenoxyd und wenig Wasser ein schweres Oel über, welches aus einem Gemenge von Benzoevinester (wahrscheinlich Benzoeformester, Muspratt u. Hoffmann) und Toluol besteht. Dieses wird für sich destillirt, das zwischen 130 bis 140° Uebergegangene über starker Kalilauge rectificirt und über Chlorcalcium getrocknet; die Ausbeute ist nur gering. Deville, Muspratt u. Hoffmann. — E. Kopp befreit den Tolubalsam durch wiederholtes Auskochen mit kohlensaurem Natron möglichst von Zimmtsäure, kocht den Rückstand mit starker Natronlauge und destillirt die braune Lösung (die beim Erkalten zur körnigen Masse gesteht) bei allmälig steigender Hitze. Das mit dem Wasser übergehende Oel nimmt an Menge zu, bis es ungefähr den zehnten Theil des Destillats beträgt; nach dem Decanthiren wird es rectificirt, über Chlorcalcium entwässert und nochmals rectificirt.

3. *Aus Drachenblut.* — Beim Rectificiren des durch trockne Destillation des Drachenbluts erhaltenen schwarzrothen Oels geht bei 180°

ein Gemenge von Toluol mit Styrol (Draconyl, Glénard u. Boudault) über, welches nach 2maligem Destilliren mit Wasser farblos wird. Wird dieses, um das Styrol in Metastyrol überzuführen (um das Draconyl zurückzuhalten, Gl. u. B.), wiederholt bei möglichst niedriger Temperatur destillirt, ohne dass Kochen eintritt, so destillirt das Toluol ab. Nach Glénard u. Boudault soll das Toluol zuletzt mehrmals mit festem Kalihydrat gekocht werden, um das Draconyl zurückzuhalten; nach Blyth u. Hoffmann wird hierbei das Styrol nur durch die Wärme in Metastyrol übergeführt, und man würde eine vollständige Scheidung bewirken, wenn das Gemenge eine Stunde lang auf 200° erhitzt würde.

4. Bei der Destillation des *Harzöls* (V, 495) geht nach dem Oel $C^{12}H^8$ (V, 785) Toluol über. Couerbe. — 5. Wird das braune Oel, welches bei der Bereitung von Leuchtgas durch trockne Destillation des Harzes von *pinus maritima (brai sec)* erhalten wird, der fractionirten Destillation unterworfen, so geht zwischen 130 und 160° ein gelbrothes, stark, aber nicht unangenehm riechendes, Lackmus röthendes Oel über, welches beim Rectificiren einen kohligen Rückstand lässt, während ein bernsteingelbes Destillat übergeht. Dieses wird durch Schütteln mit ziemlich starker Kalilauge von der brenzlichen Säure gereinigt, im Oelbade destillirt und das unter 160° Uebergehende mit Vitriolöl geschüttelt, das decanthirte Oel mit Kalilauge gewaschen und rectificirt. Diese Behandlung mit Vitriolöl und Kalilauge wird 15 bis 20mal wiederholt, bis das übrig gebliebene Oel bei neuer Behandlung mit Vitriolöl weder selbst gefärbt wird, noch dem Vitriolöl eine Färbung ertheilt, worauf es 2- bis 3mal über Kalium rectificirt wird, bis dieses dabei vollkommen blank bleibt. Pelletier u. Walter.

6. Man verdünnt käuflichen rohen *Holzgeist* mit Wasser; es erhebt sich ein blassgelbes Oel, dessen Siedpunct von 90° auf 260° steigt. Dieses wird mit Vitriolöl geschüttelt, die klare Flüssigkeit von der braunrothen zähen Masse abgegossen, mit verdünnter Kalilauge gewaschen, durch Chlorcalcium getrocknet und über wasserfreier Phosphorsäure destillirt. Das zuerst (bei 108 bis 112°) Uebergehende ist Toluol. Cahours. — 7. Der zwischen 100 und 150° übergehende Theil des bei der Destillation des *Buchenholztheers* erhaltenen flüchtigen Oels wird mit Vitriolöl behandelt und das Ungelöste der fractionirten Destillation unterworfen. Das zwischen 110 und 130° Destillirende ist Toluol. Völkel. — 8. Der zwischen 110 und 115° übergehende Theil c (V, 623) der aus dem Steinkohlentheer erhaltenen *light naphta* besteht aus Toluol. Mansfield, Ritthausen. — Man behandelt das von 100 bis 120° Uebergegangene mit seinem halben Gewicht Vitriolöl, wodurch unbekannte Stoffe entfernt werden und ein constanter Siedpunct leichter erreicht wird. Wilson.

Eigenschaften. Farbloses stark lichtbrechendes Oel von angenehmem ätherischen, dem des Benzins sehr ähnlichen Geruch und brennenden Geschmack. Spec. Gew. = 0,86 Pelletier u. Walter, 0,821 Couerbe, 0,87 bei 18° Deville, 0,864 bei 23° Glénard u. Boudault. Sehr dünnflüssig; wird bei — 20° noch nicht fest. Pelletier u. Walter, Glénard u. Boudault. Es siedet bei 108° bei 0,76 M. Luftdruck Pelletier u. Walter, Deville, bei 100° Couerbe, bei 106°

Glénard u. Boudault, bei 114° Gerhardt (*N. Ann. Chim. Phys.* 14, 107; *J. pr. Chem.* 35, 300), Cannizaro, bei 109° bei 0,763 M. Luftdruck, der Siedpunct steigt allmälig auf 110,5° Noad, bei 110° bis 110,5° Ritthausen, Wilson. Verdampft unzersetzt. Dampfdichte = 3,23 Pelletier u. Walter, 3,34 Couerbe, 3,26 Deville, 3,27 Cahours.

			Pelletier u. Walter.	Couerbe.	Deville.	Glénard u. Boudault.	Noad.	Völkel.	Cannizaro.
14 C	84	91,30	90,47	91,11	91,10	91,26	91,50	90,97	91,22
8 H	8	8,70	8,90	8,67	9,06	8,78	9,03	9,02	8,77
$C^{14}H^8$	92	100,00	99,37	99,78	100,16	100,04	100,53	99,99	99,99

	Maafs.	Dampfdichte.
C-Dampf	14	5,8240
H-Gas	8	0,5544
Toluol-Dampf	2	6,3784
	1	3,1892

Zersetzungen. 1. Toluoldampf durch ein glühendes mit Kalikalk gefülltes Rohr geleitet, bleibt unverändert. Deville. — 2. Toluol verändert sich nicht, wenn es in lufthaltenden Gefäfsen mit Kali oder in Sauerstoff-haltenden mit Platinschwarz hingestellt wird. Deville. Es brennt mit rufsender Flamme. — 3. Toluol absorbirt *Chlorgas* unter Wärmeentwicklung. Glénard u. Boudault. Wird Chlorgas im Dunkeln durch kalt erhaltenes Toluol geleitet, so ist nach 4 Stunden die Einwirkung noch nicht vollendet (die Flüssigkeit bei 50 bis 60° durch einen Kohlensäurestrom vom überschüssigen Chlor befreit, hält blofs 13,87 Proc. Chlor). Wird die Einwirkung des Chlors noch 8 Tage fortgesetzt, so hält die Flüssigkeit 14 At. C, 7 H und 2,5 Cl; beim Destilliren geht zuerst Chlortoluol, $C^{14}ClH^7$, über, ohne Entwicklung von Salzsäure, später entwickelt sich Salzsäure. Leitet man im hellen Tageslicht Chlor in Toluol, bis keine Salzsäure mehr erzeugt wird, so entsteht Hydrochlortrichlortoluol, $C^{14}Cl^3H^5,HCl$; bei längerem Einleiten entsteht flüssiges Bihydrochlor-Trichlortoluol, $C^{14}Cl^3H^5,2HCl$, und Krystalle von Trihydrochlor-Trichlortoluol. Deville. — In der Kälte absorbirt Toluol Chlorgas, ohne zersetzt zu werden; wird aber Chlorgas in bis zum Kochen erhitztes Toluol geleitet, so verwandelt sich dieses in ein dem Chlorbenzoyl ähnliches Oel, welches $C^{14}Cl^2H^6$ zu sein scheint, sich aber durch Wasser nicht vollständig von Chlor und Salzsäure reinigen lässt. Ebenso verhält sich *Brom*. Pelletier u. Walter. — 4. Rauchende *Salpetersäure* verwandelt Toluol in der Kälte in Nitrotoluol, $C^{14}XH^7$, beim Kochen in Binitrotoluol, $C^{14}X^2H^6$. Verdünnte Salpetersäure wirkt langsam ein, gibt aber zuletzt dieselben Producte, wie die rauchende Säure. Deville. — Kalte Salpetersäure wirkt nicht merklich auf Toluol; beim Destilliren entwickeln sich salpetrige Dämpfe und viel Blausäure und in der Retorte bleibt eine warzenförmige Masse, die, wiederholt mit Weingeist ausgekocht, ein weifses körniges Pulver bildet, welches Lackmus röthet, sich in Alkalien löst und durch Säuren daraus gefällt wird, beim Erhitzen sich sublimirt, kohligen Rückstand lassend. Pelletier u. Walter. Nach Glénard u. Boudault bildet Toluol (Dracyl) mit rauchender Salpetersäure, wenn nur geringe Menge einwirkt, Nitrotoluol (Nitrodracyl), in gröfserer Menge aber beim Erhitzen Nitrodracylsäure, $C^{16}XH^6O^4$ (?), indem Kohlensäure und rothe Dämpfe entweichen. — 5. Toluol wird von kochendem *Vitriolöl* kaum angegriffen, Pelletier u. Walter, löst sich leicht in rauchender Schwefelsäure unter Wärmeentwicklung und Bildung von Toluolschwefelsäure

und Sulfitoluol. DEVILLE. — Kalium und Kali wirken auf Toluol nicht ein, PELLETIER u. WALTER, GLÉNARD u. BOUDAULT.

Verbindungen. Toluol löst sich nicht in *Wasser*, theilt ihm aber seinen Geruch mit. DEVILLE, GLÉNARD u. BOUDAULT.

Löst in der Kälte Iod mit bernsteinrother Farbe und in der Wärme viel Schwefel, welcher beim Erkalten in farnkrautartigen Krystallen anschiefst. PELLETIER u. WALTER.

Löst sich wenig in *Weingeist,* leichter in *Aether*, DEVILLE, GLÉNARD u. BOUDAULT; löst sich in *fetten* und *flüchtigen Oelen* und löst die meisten Harze, PELLETIER u. WALTER, GLÉNARD u. BOUDAULT.

Kressylhydrat. $C^{14}H^8O^2$.

WILLIAMSON u. FAIRLEY. *Chem. gaz.* 1854, 376; *J. pr. Chem.* 63, 294.

Findet sich in gröfserer oder geringerer Menge im Kreosot aus Steinkohlentheer und wird aus dem bei 200 bis 220° siedenden Theil desselben durch fractionirte Destillation als farblose, stark lichtbrechende, bei 203° siedende Flüssigkeit gewonnen, die bis auf ihre Unlöslichkeit in wässrigem Ammoniak der Carbolsäure sehr ähnlich ist.

Wird durch wiederholte Destillation zersetzt, indem der Sauerstoff der Luft Carbolsäure zu erzeugen scheint. — Wird von Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur mit explosionsähnlicher Heftigkeit angegriffen; allmälig mit stark abgekühlter Salpetersäure behandelt, gibt es eine rothe Lösung, welche Trinitrokressylsäure, $C^{14}X^3H^5O^2$, hält. Verdünnte Salpetersäure gibt eine braune theerartige Masse. — Wird mit *Vitriolöl* rosenroth, indem Kressylschwefelsäure entsteht. — Gibt mit Fünffach-Chlorphosphor Chlorkressyl und phosphorsaures Kressyloxyd, welches durch wechselseitige Zersetzung mit essigsaurem Kali essigsaures Kressyloxyd liefert. *)

Toluolschwefelsäure.

$$C^{14}H^8S^2O^6 = C^{14}H^8,2SO^3.$$

DEVILLE (1841). *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 172.
GLÉNARD u. BOUDAULT. *N. J. Pharm.* 6, 253.

Acide sulfobenzoènique, *Acide sulfodracylique.*

Bildung. Aus Toluol und rauchendem Vitriolöl (VI, 176).

Darstellung. Man sättigt rauchendes Vitriolöl mit Toluol, behandelt die beim Erkalten erstarrte Masse mit Wasser, neutralisirt die vom Sulfitoluol abfiltrirte Lösung mit kohlensaurem Bleioxyd, zersetzt die filtrirte Flüssigkeit mit Hydrothion und lässt das Filtrat zuerst im Wasserbade, dann im Vacuum verdampfen. DEVILLE.

Eigenschaften. Kleine weifse Krystallblätter. DEVILLE.

			DEVILLE.
14 C	84	44,22	44,35
10 H	10	5,27	5,35
2 S	32	16,82	
8 O	64	33,69	
$C^{14}H^8S^2O^6 + 2Aq$	190	100,00	

*) Auf dieselbe Weise erhielt SCRUGHAM (*J. pr. Chem.* 62, 365) aus Carbolsäure Chlorphänyl und phosphorsaures Phänyloxyd.

Zersetzungen. Schwärzt sich bald beim Trocknen über Vitriolöl im Vacuum. Gibt beim Erhitzen schweflige Säure, brenzliche Producte und Kohle. DEVILLE.

Verbindungen. Die Säure zieht schnell Wasser aus der Luft an. Die *toluolschwefelsauren Salze* sind ziemlich luftbeständig. Ihre Lösung fällt nicht salpetersaures Kupferoxyd und Silberoxyd.

Toluolschwefelsaures Ammoniak krystallisirt ziemlich gut in sternförmig vereinigten Nadeln. DEVILLE.

Toluolschwefelsaures Kali. — Undeutlich krystallische Blätter. Hält 15,3 Proc. Kali und kein Wasser [? Die Formel $C^{14}H^7K,2SO^3$ verlangt 22,55 Proc. Kali, die Formel $C^{14}H^7K,2SO^3 + 10Aq$ verlangt 15,72 Proc. Kali. L.] Sehr leicht löslich. DEVILLE.

Toluolschwefelsaurer Baryt. — Man sättigt die Lösung von Toluol in rauchendem Vitriolöl mit kohlensaurem Baryt; die Lösung gibt wasserfreie Krystallschuppen. DEVILLE.

			DEVILLE.
Ba	68,6	28,63	28,40
14 C	84	35,06	34,43
7 H	7	2,92	3,16
2 S	32	13,36	13,80
6 O	48	20,03	20,21
$C^{14}H^7Ba,2SO^3$	239,6	100,00	100,00

Zerfliefst nicht an der Luft. Löst sich sehr leicht in Wasser. Das *Bleisalz* ist in Wasser sehr leicht löslich.

Nebenkerne des Tolen.

Sauerstoffkern $C^{14}H^6O^2$, *Salen.*

Saliretin. $C^{14}H^6O^2$.

BRACONNOT (1831). *J. Chim. med.* 7, 17; *Pogg.* 20, 621.
PIRIA. *Ann. Pharm.* 29, 300; *Compt. rend.* 7. 935; *J. pr. Chem.* 16, 412. — *Ann. Pharm.* 30, 178 u. 189; *Ann. Chim. Phys.* 69, 281; *J. pr. Chem.* 17, 241. — *Ann. Pharm.* 56, 45; *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 268; *Pharm. Centr.* 1839, 370; 1845, 758.
LIEBIG. *Ann. Pharm.* 30, 186; *Pharm. Centr.* 1839, 468.
GERHARDT. *N. Ann. Chim. Phys.* 7, 215; *Rev. scient.* 10, 216; *Pharm. Centr.* 1843, 169.
ROSER. *Ann. Pharm.* 74, 184.

Bildung. Beim Einwirken der meisten Säuren, selbst in sehr verdünntem Zustande, auf Saligenin oder Salicin. PIRIA, BRACONNOT. Beim Behandeln einer weingeistigen Lösung von Salicin mit Chlorgas. ROSER.

Darstellung. Man erhitzt Salicin oder Saligenin anhaltend mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure. Das Saliretin sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Je verdünnter die Säure ist, desto reiner und weifser ist das Product; bei Anwendung von Salicin bleibt Krümelzucker in der Lösung. PIRIA. Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure verwandeln das Salicin in ein Harz, welches sich bei Wasserzusatz als weifses Pulver absetzt. BRACONNOT. Die Zersetzung des Salicins durch verdünnte

Säuren dauert sehr lange und ist nicht leicht vollständig, so dass man sehr abweichende Mengen von Zucker erhält. Roser. Gerhardt löst das ausgeschiedene Saliretin in Weingeist und fällt durch Wasser.

Eigenschaften. Harzartig, weifs, oft etwas gelblich. Schmelzbar. Wird nur durch längeres Erhitzen im trocknen Luftstrom wasserfrei, und nur wenn es vollkommen durchsichtig geworden ist, bleibt sein Gewicht constant.

			Piria. a.	Piria. b.	Gerhardt.
14 C	84	79,24	68,58	72,95	76,5
6 H	6	5,65	5,91	5,79	6,3
2 O	16	15,11	25,51	21,26	17,2
$C^{14}H^6O^2$	106	100,00	100,00	100,00	100,0

Die Formel $C^{14}H^6O^2$, wonach das Saliretin isomer mit Bittermandelöl und Benzoin ist, stellt Piria auf, weil bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf Saligenin neben dem Saliretin nur noch Spuren eines bittern zerfliefslichen Körpers entstehen und die 15,99 Proc. betragende Differenz des erhaltenen Saliretins und des angewendeten Saligenins durch das Austreten von 2 At. Wasser erklärt werden könnte (ber. 14,52 Proc.). Die beiden früher untersuchten Proben und b waren wahrscheinlich nicht wasserfrei (*Ann. Pharm.* 56, 46). [Die Analysen zeigen aber im Vergleich mit der berechneten Zusammensetzung einen Ueberschuss von Wasserstoff und Sauerstoff nicht im Verhältniss von 1 : 8, sondern von 1 : 12. L.] Gerhardt vermuthet, dass auch das von ihm untersuchte Saliretin nicht ganz rein war [der von ihm gefundene Mehrgehalt von Wasserstoff und Sauerstoff verhält sich wie 1 : 3,6 L.]; jetzt verdoppelt er die Formel des Saliretins zu $C^{28}H^{12}O^4$ (*Traité* 3, 310).

Zersetzungen. 1. Gibt bei der trocknen Destillation Carbolsäure, Wasser und einen kohlenstoffreichen Rückstand. Gerhardt. — 2. Gibt beim Kochen mit *chlorsaurem Kali und Salzsäure* kein Chloranil, sondern eine gelbe amorphe, in Wasser und Weingeist unlösliche Masse. Hofmann (*Ann. Pharm.* 52, 64). — 3. Gibt beim Kochen mit starker *Salpetersäure* anfangs ein gelbes Harz und rothe Dämpfe, zuletzt entsteht eine Lösung, welche Pikrinsäure zu halten scheint. Piria, Gerhardt. — 4. Wird durch *Vitriolöl* blutroth gefärbt. — 5. Beim Kochen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure entsteht keine salicylige Säure. Piria. — 6. Löst sich nicht in Ammoniak, aber in wässrigen freien Alkalien, durch Säuren, selbst durch Kohlensäure als weifse Gallerte fällbar. Piria.

Löst sich nicht in Wasser, löst sich in concentrirter *Essigsäure, Weingeist* und *Aether*, durch Wasser aus der Lösung fällbar. Piria.

Saligenin.

$$C^{14}H^8O^4 = C^{14}H^6O^2,2HO.$$

Piria (1845). *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 251; *Ann. Pharm.* 56, 53; *J. pr. Chem.* 36, 321; Ausz. *Compt. rend.* 17, 186; *Pharm. Centr.* 1845, 569. — *Ann. Pharm.* 81, 245; *Pharm. Centr.* 1852, 151.

Bildung. Entsteht beim Einwirken von verdünnten Säuren oder Emulsin auf Salicin. ($C^{52}H^{36}O^{28} + 4HO = 2C^{14}H^8O^4 + C^{24}H^{24}O^{24}$.) Ist nach Piria im Populin in Verbindung mit Benzoesäure und Krümelzucker enthalten, lässt sich daraus aber nicht durch Emulsin oder verdünnte Säuren abscheiden.

Darstellung. 1. Man erhitzt eine wässrige, mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuerte Salicinlösung nur bis zum Aufkochen, sättigt darauf die Flüssigkeit mit Kreide und schüttelt das Filtrat mit Aether, welcher Saligenin aufnimmt. Hierbei bildet sich immer viel Saliretin. — 2. Man schüttelt 50 Th. fein gepulvertes, in 500 Th. Wasser vertheiltes Salicin mit 3 Th. von ROBIQUET's Emulsin und erwärmt in lauem Wasser nicht über 40°; das Salicin löst sich, indem es sich in 10 bis 12 Stunden in Krümelzucker und Saligenin zersezt. Wenn nicht mehr als die vorgeschriebene Wassermenge angewendet wird, so krystallisirt ein Theil des Saligenins heraus, die Mutterlauge wird 2mal mit dem gleichen Volum Aether geschüttelt und die ätherische Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft; der Rückstand gesteht zur weifsen, aus perlglänzenden Blättern bestehenden Masse, welche zwischen Papier gepresst, und wiederholt aus kochendem Wasser umkrystallisirt wird. Wird statt des Emulsins Mandelmilch angewendet, so zieht der Aether zugleich Oel aus, wodurch beim Abdampfen ein unreines, mehr oder weniger gefärbtes Product erhalten wird. Auch wird durch den Aether das Emulsin coagulirt.

Eigenschaften. Weifse perlglänzende rhombische Tafeln oder kleine farblose Rhomboeder. Beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung bildet sich eine weifse undurchsichtige, aus mikroskopischen glänzenden, irisirenden Blättchen bestehende Masse. Fettig anzufühlen. Verliert im Vacuum über Vitriolöl kein Wasser, verflüchtigt sich aber zum Theil, weshalb sich das Vitriolöl mit einer carmoisinrothen Haut bedeckt. — Schmilzt beim Erhitzen zur farblosen, durchsichtigen Flüssigkeit, die bei 82° zur Krystallmasse erstarrt. Beim anhaltenden Erhitzen auf 100° sublimiren zarte, weifse, glänzende, irisirende Blättchen. — Die wässrige Lösung färbt Eisenoxydsalze lebhaft indigblau.

			PIRIA.
14 C	84	67,74	67,47
8 H	8	6,45	6,62
4 O	32	25,81	25,91
$C^{14}H^8O^4$	124	100,00	100,00

Ist der Alkohol der Salenreihe.

Zersetzungen. 1. Entwickelt beim Erhitzen über 100° Wasserdampf und salicylige Säure. Bei 140 bis 150° wird es sehr dickflüssig und gesteht beim Erkalten zu einer um so weniger krystallischen Masse, je stärker es erhitzt wurde; zuletzt entsteht ein bernsteingelbes durchscheinendes Harz von den Eigenschaften des Saliretin. — 2. Verwandelt sich an der Luft mit Platinschwarz bei gewöhnlicher Temperatur rasch in salicylige Säure, in der Wärme schon für sich an der Luft, durch Chromsäure, Silberoxyd u. s. w., ohne dass dabei eine andere organische Substanz oder Kohlensäure entsteht. ($C^{14}H^8O^4 + 2O = C^{14}H^6O^4 + 2HO$.) Quecksilberoxyd ist ohne Wirkung. — Beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht Kohlensäure und Ameisensäure ohne Spur von salicyliger Säure. — 3. *Chlorgas* wirkt auf trocknes Saligenin heftig ein, entwickelt Salzsäure und gibt ein gelbes Harz, welches allmälig roth wird und endlich zu einer aus kleinen Krystallen bestehenden Masse erstarrt; diese schmilzt bei weiterem Einwirken von Chlor und wird roth. Aehnlich wirkt Brom.

— Beim Einwirken von Chlorgas auf concentrirtes wässriges Saligenin entsteht hauptsächlich Trichlorcarbolsäure. (Vergl. V, 644.) — 4. Gibt mit *Iod* und *Phosphor* eine braune Flüssigkeit, welche $C^{14}H^6O^2,JH$ zu enthalten scheint, aber sehr unbeständig ist. Limpricht (Privatmittheilung). — 5. Zersetzt sich beim Erwärmen mit *verdünnten Säuren* in Saliretin und Wasser. ($C^{14}H^8O^4 = C^{14}H^6O^2 + 2HO$.) Bei der Zersetzung durch Salzsäure gibt die vom Saliretin abfiltrirte Flüssigkeit beim Eindampfen nur 0,6 Proc. eines harten, sehr bittern, zerfliefslichen Extractes, welcher wohl durch Einwirken der Salzsäure auf das gebildete Saliretin entstanden ist. — 6. Heifse concentrirte *Salpetersäure* zersetzt das Saligenin unter Entwicklung von salpetrigen Dämpfen und Kohlensäure in Pikrinsäure. Verdünnte Salpetersäure färbt sich durch Saligenin in der Kälte dunkelroth, indem sich kleine harzähnliche Tröpfchen auf der Oberfläche ausscheiden, die durch Vermischen mit Wasser vermehrt werden, indem zugleich der Geruch der salicyligen Säure auftritt. Die mit kohlensaurem Kalk neutralisirte Flüssigkeit färbt Eisenoxydsalze violett und gibt beim Destilliren ein milchiges Wasser, welches nach salicyliger Säure riecht, aber auch kleine gelbe Nadeln absetzt. — 7. *Vitriolöl* löst das Saligenin mit intensiv rother Farbe. — 8. Saligenin wird durch *Kalilauge* nicht zersetzt. Entwickelt beim Schmelzen mit Kalihydrat Wasserstoffgas; der Rückstand hält salicylsaures Kali. — 9. Die Lösung in wässrigem *Ammoniak* färbt sich in einigen Stunden grün; die Farbe geht durch Säuren in rosenroth über, durch Alkalien wieder in grün. Beim Kochen verschwindet die grüne Farbe. Beim Erkalten kommt sie wieder.

9. Wird von Chlorbenzoyl unter Bildung von Salzsäuredämpfen angegriffen, indem eine den Estern entsprechende Verbindung $C^{14}H^7O^3,C^{14}H^5O^3$ zu entstehen scheint. Limpricht (Privatmittheilung).

Das Saligenin löst sich in 15 Th. Wasser von 22°, in kochendem fast in jedem Verhältniss.

Löst sich in Ammoniak. Scheint sich mit Kali zu verbinden, da aus der wässrigen Lösung nach Zusatz eines Tropfens Kalilauge kein Saligenin mehr ausgezogen wird.

Wässriges Saligenin fällt nicht die Lösungen von Baryt- und Kalk-Salzen, Bleizucker, salpetersaurem Bleioxyd, Kupfersalzen, Sublimat, salpetersaurem Silberoxyd und Brechweinstein; in Bleiessig entsteht ein sehr geringer Niederschlag von nicht constanter Zusammensetzung. Eisenoxydsalze färben das wässrige Saligenin lebhaft indigblau; die Farbe wird durch Erhitzen, Chlor oder Säuren rasch zerstört. Die weingeistige oder ätherische Lösung gibt diese Färbung nicht.

Saligenin löst sich sehr leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Salicylige Säure.

$$C^{14}H^6O^4 = C^{14}H^6O^2,O^2.$$

Pagenstecher (1834). *Repert.* 49, 337; 51, 364; *Ann. Chim. Phys.* 69, 331; *Pharm. Centr.* 1835, 137.

Löwig. *Pogg.* 36, 383; *Pharm. Centr.* 1836, 58.

Piria. *Compt. rend.* 6, 620; 7, 935; *Ann. Pharm.* 29, 300; *J. pr. Chem.* 14, 285; 16, 412. — Ferner *Ann. Pharm.* 30, 153; *Ann. Chim. Phys.* 69, 281; *J. pr. Chem.* 17, 241; *Pharm. Centr.* 1839, 370.

DUMAS. *Compt. rend.* 7, 940; *Ann. Chim. Phys.* 69, 326; *Ann. Pharm.* 29, 306; *J. pr. Chem.* 16, 418; *Pharm. Centr.* 1839, 375.
LÖWIG u. WEIDMANN. *Pogg.* 46, 57; *Pharm. Centr.* 1839, 129.
ETTLING. *Ann. Pharm.* 29, 309; 35, 241; 53, 77; *Pharm. Centr.* 1839, 376; 1840, 837; 1845, 324.
WÖHLER. *Ann. Pharm.* 39, 121.
MARCHAND. *J. pr. Chem.* 26, 394; *Pharm. Centr.* 1842, 885.
BERTAGNINI. *Ann. Pharm.* 85, 193.
PIRIA. *Ann. Pharm.* 81, 245; *Pharm. Centr.* 1852, 151.

Ulmarsäure, *Spiräaöl*, *Spiräasäure*, *spiroylige Säure*, *spirige Säure*, *Salicylwasserstoff*, *Acidum spirosum*, *Hydrure de salicyle.*

Vorkommen. In den Blüthen der *Spiraea ulmaria*, PAGENSTECHER — doch lässt sie sich nach PAGENSTECHER durch Weingeist nicht ausziehen und scheint daher erst beim Behandeln mit Wasser erzeugt zu werden, DUMAS; vergl. auch BUCHNER (*N. Repert.* 2, 1) — auch im Kraut, besonders der gefüllten Varietät, und dem Wurzelstock von *Spiraea ulmaria*, im Kraut der *Spiraea digitata*, *lobata* und *filipendula*, nicht in den strauchartigen Spiräen, WICKE (*Ann. Pharm.* 83, 175); in den Blüthen von *Crepis foetida*, WICKE (*Ann. Pharm.* 91, 374); in dem Warzensecret der Larven von *Chrysomela populi*, LIEBIG, SCHWEIZER (*N. Repert.* 2, 1; 3, 212).

Bildung. 1. Bei der trocknen Destillation der Chinasäure. WÖHLER. — 2. Bei der Oxydation des freien oder im Salicin oder Populin enthaltenen Saligenins; daher beim Einwirken von chromsaurem Kali und Schwefelsäure, PIRIA, oder von wässriger Osmiumsäure, BUTTLEROW (*J. pr. Chem.* 56, 278), auf Saligenin, Salicin oder Populin, oder beim Einwirken von Brom oder Iod auf Salicin in Kali-haltendem Wasser. LEFORT. — 3. Bei der Gährung des Salicins. RANKE (*J. pr. Chem.* 56, 1). — 4. Bei der Zersetzung des Helicins durch Gährung, durch Säuren, durch Erhitzen mit Alkalien.

Darstellung. a. *Aus den Blüthen von Spiraea ulmaria.* — 1. Man destillirt die trocknen Blüthen mit der hinreichenden Menge Wasser, bis eine dem Gewicht der Blüthen gleiche Menge Wasser übergegangen ist, und destillirt das wasserhelle stark riechende Destillat von neuem, bis $^1/_5$ davon übergegangen ist. Das zweite gelbliche und auf dem Boden viel Oeltröpfchen zeigende Destillat wird mit Kalkwasser neutralisirt und $^2/_3$ davon abdestillirt, der Rückstand mit Schwefelsäure versetzt und destillirt; das Uebergehende verhält sich wie das zweite Destillat, nur ist der Geruch reiner und milder. PAGENSTECHER. Das von PAGENSTECHER erhaltene Oel ist ein Gemenge von 2 oder 3 Körpern, das bei — 22 bis — 23° völlig erstarrt. Bei — 18 bis — 20° setzt es nach mehreren Wochen grofse durchsichtige Krystalle von salicyliger Säure ab, die bei gewöhnlicher Temperatur schmelzen; aufserdem hält es noch einen in perlglänzenden Schuppen krystallisirenden Kampfer, der bei gewöhnlicher Temperatur fest bleibt, und ein indifferentes leichtes Oel, welches übergeht, wenn man das Gemenge mit Kalilauge von 1,28 spec. Gew. destillirt. ETTLING. — 2. Man schüttelt das von den Blüthen der *Spiraea ulmaria* unter Cohobation erhaltene destillirte Wasser wiederholt mit Aether, schüttelt den decanthirten Aether mit Kali, übersättigt die kalische Lösung mit Phosphorsäure und destillirt. Zuerst geht salicylige Säure über, später sublimiren lange Nadeln von Salicylsäure. LÖWIG u. WEIDMANN. — 3. Die getrockneten Blüthen werden mit Wasser destillirt, bis das Uebergehende durch Kali nicht mehr gelb gefärbt wird; das Destillat wird

mit Kali neutralisirt (mit kohlensaurem Kali, Berzelius *Lehrb.*) und im Destillationsapparat (zur Abhaltung der Luft) bis fast zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit Phosphorsäure schwach übersättigt und destillirt, die theils als wässrige Lösung, theils als Oeltropfen übergegangene salicylige Säure wird wie bei 2 gereinigt, durch Chlorcalcium getrocknet und für sich destillirt. Löwig (*Lehrb.* 2, 747). — b. *Aus Salicin.* — 1. Man löst in einer tubulirten Retorte Salicin in 6 Th. heifsem Wasser und giefst durch den Tubulus in kleinen Portionen eine wässrige Auflösung von 4 Th. chromsaurem Kali hinzu, die mit 3 Th. Vitriolöl vermischt ist. Bei jedem Zusatz tritt eine lebhafte Reaction ein, das Gemenge färbt sich grün und es geht Wasser mit suspendirten Tröpfchen von salicyliger Säure über. Piria. Ein inniges Gemenge von 2 Th. Salicin und 2 Th. chromsaurem Kali wird in der Retorte mit 16 Th. Wasser zusammengeschüttelt und mit einem Gemisch von 3 Th. Vitriolöl und 8 Th. Wasser versetzt. Es tritt eine schwache Gasentwicklung ein, die etwa $1/2$ bis $3/4$ Stunden andauert, während sich die Flüssigkeit auf 60 bis 70° erwärmt und smaragdgrün wird; hierauf wird gelinde erwärmt, so lange noch Oeltropfen übergehen. Das übergegangene Wasser enthält noch viel salicylige Säure, welche durch Destillation des Wassers für sich gewonnen werden kann. — Man erhält aus 250 Grm. Salilcin ungefähr 60 Grm. salicylige Säure. Gegen Mitte der Destillation bildet sich ein bräunliches auf dem Wasser schwimmendes Harz, das ungefähr $1/4$ des Salicins beträgt; bei dem Verhältniss von Piria entsteht dieses nicht, aber man erhält hierbei viel weniger salicylige Säure; fügt man dem Piria'schen Gemisch nach der Destillation noch Schwefelsäure zu, so erhält man von neuem salicylige Säure, die nicht ganz die Hälfte der höchsten Ausbeute beträgt. — Die Bildung des Harzes scheint mit einer Zersetzung der salicyligen Säure zusammenzuhängen, wenn diese anhaltend mit einem Gemenge von chromsaurem Kali und Schwefelsäure in einem Apparat gekocht wird, worin die entweichenden Dämpfe nach dem Verdichten wieder zurückfliefsen, so lässt sich durch Aether ein ähnliches Harz ausziehen. Ettling. Marchand nimmt 3 Th. Salicin, 3 Th. chromsaures Kali, 36 Th. Wasser und $4\frac{1}{2}$ Th. Vitriolöl und setzt, wenn 20 Th. übergegangen sind, wieder 20 Th. Wasser hinzu. — 2. Eine möglichst concentrirte Auskochung von salicinreichen Weidenrinden wird durch Leinen geseiht und zum dünnen Extract eingedampft; dieses wird mit der angemessenen Menge wässrigem chromsauren Kali und Schwefelsäure (2 Th. chromsaures Kali auf 3 Th. Vitriolöl) gemischt und destillirt, so lange mit dem Wasser noch Oel übergeht, die erhaltene salicylige Säure wird zur Reinigung an ein Alkali gebunden, die Lösung durch Abdampfen concentrirt und mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Wöhler.

Eigenschaften. Farbloses Oel, wird bei — 20° fest und bildet grofse durchsichtige Krystalle. Ettling. Siedet zwischen 160 und 170°, Löwig u. Weidmann, bei 182 bis 185°, Ettling, bei 196,5° bei 0,76 M. Luftdruck, Piria. Spec. Gewicht = 1,173 bei 13,5°; Dampfdichte = 4,27, Piria — Riecht angenehm gewürzhaft, etwas nach bittern Mandeln, Piria, hat im höchsten Mafse den Geruch der Blüthen von *Spiraea ulmaria*, Löwig. Schmeckt brennend, gewürzhaft. — Die wässrige Lösung röthet zuerst Lackmustinctur und entfärbt sie dann gänzlich; Lackmuspapier wird von den Dämpfen gebleicht. Löwig.

Röthet nicht Lackmus. PAGENSTECHER, ETTLING, PIRIA. — Die wässrige Lösung färbt Eisenoxydsalze violett.

			Löwig.	Piria.	Löwig u. Weidm.	Ettling.	Marchand.
14 C	84	68,58	66,17	68,37	69,28	68,89	68,65
6 H	6	4,92	5,55	4,94	4,87	5,01	5,20
4 O	32	26,23	28,28	26,69	25,85	26,10	26,15
$C^{14}H^6O^4$	122	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Ist das saure Aldid der Salenreihe. Wird von GERHARDT als Salicylwasserstoff betrachtet, $C^{14}H^5O^4,H$, worin der aufsen stehende Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden kann.

Zersetzungen. 1. Röthet sich an der *Luft*, ohne sich weiter zu verändern. PIRIA. Wird durch einmaliges Destilliren wieder farblos. GERHARDT (*Traité* 3, 291). Verändert sich nicht in feuchtem oder trocknem Sauerstoffgas. LÖWIG. — 2. Leitet man den Dampf der salicyligen Säure durch eine glühende Röhre mit Platinschwamm, so geht eine dunkle zähe Masse über, die sich gröfstentheils in Kalilauge löst, während eine feste Substanz zurückbleibt, die sich mit Wasserdämpfen als Oel verflüchtigt, welches zu Nadeln erstarrt und eigentümlich angenehm, dem Benzin ähnlich riecht. Denselben Körper erhält man in geringerer Menge, wenn salicylige Säure mit dem gleichen Gewicht Kalk oder Baryt im Oelbade destillirt wird. ANDERSON (*N. Ed. phil. J.* 41, 298). — Verbrennt mit leuchtender rufsender Flamme. LÖWIG. — 4. Gibt mit trocknem *Chlor* unter Entwicklung von Wärme chlorsalicylige Säure und Chlorwasserstoff. LÖWIG, PIRIA, ETTLING. Chlorgas in das von den Blüthen der *Spiraea ulmaria* erhaltene zweite Destillat (VI, 182) geleitet, trübt es zuerst, darauf setzen sich zarte weifse Blätter ab, die durch mehr Chlor gelb werden. Giefst man das röthliche Wasser vom Niederschlag ab, so zeigt sich, dass dieser aus einer rothen dickflüssigen, stark riechenden Materie und aus weifsen Krystallen besteht. PAGENSTECHER, LÖWIG u. WEIDMANN, ETTLING. (S. chlorsalicylige Säure.) — Chlorgas durch Spiräaol geleitet, färbt es zuerst violett, aber die Farbe verschwindet bald, indem sich Krystalle von chlorsalicyliger Säure bilden. DUMAS. — Wird Chlorgas durch mit warmem Wasser geschüttelte salicylige Säure geleitet, so wird sie anfangs fest, dann wieder flüssig und gelbroth; über Nacht hingestellt, erstarrt sie zu einer hell scharlachrothen, krystallisch körnigen Masse, die mit Papier gepresst an dieses ein scharlachrothes Oel abgibt, während eine hellere Krystallmasse zurückbleibt (s. chlorsalicylige Säure). Das Wasser, woraus die Krystalle sich abgesetzt haben, hält viel Salzsäure und setzt nach einiger Zeit gelbliche Blättchen ab [von Chloranil? L.]. ETTLING. — 5. Die ölige Säure mit *Brom*dämpfen oder wässrigem Brom behandelt, gibt bromsalicylige Säure, bei längerem Einwirken bibromsalicylige Säure, LÖWIG u. WEIDMANN, HEERLEIN; im Sonnenlicht unter Mitwirkung der Wärme und beim Ersetzen des verdunsteten Broms entsteht eine in Kali unlösliche Verbindung, welche in Weingeist und Aether schwer löslich ist und mit Salzbasen keine Salze bildet. LÖWIG u. WEIDMANN. LÖWIG u. WEIDMANN fanden darin 19,1 Proc. Kohlenstoff und 67,12 Brom, und nahmen an, dass darin 3 At. Brom enthalten sind [die Formel $C^{14}Br^3H^3O^4$ verlangt 23,4 Kohlenstoff und 68,4 Brom. L.]. Das Destillat von den Blüthen der *Spiraea ulmaria* wird durch Brom milchig, verliert fast allen Geruch und scheidet weifse Flocken aus, die sich leicht in Weingeist und Aether lösen und daraus in gelblichen Nadeln von noch ziemlich starkem Bromgeruch krystallisiren; durch *Iod* wird es allmälig gelbroth gefärbt und es scheidet sich ein röthliches Oel ab, ohne Veränderung des Geruchs. PAGENSTECHER. — Löst Iod ohne Zersetzung. LÖWIG, PIRIA.

5. Beim mäfsigen Erwärmen mit nicht überschüssiger mäfsig starker *Salpetersäure* bildet sich nitrospiroylige Säure. Pagenstecher, Löwig u. Weidmann. Beim Behandeln mit einem kalten Gemisch von Salpetersäure und Vitriolöl bildet sich ein Gemenge verschiedener Nitroverbindungen. Limpricht. Rauchende Salpetersäure wirkt sehr heftig ein; es bildet sich unter Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe eine gelbe dickflüssige Masse, die destillirt werden kann und auffallend nach frischer Butter riecht, sehr bitter schmeckt und Haut, Nägel und Speichel gelb färbt; beim Destilliren mit Wasser geht sie theils gelöst, theils als Pulver über. Der Rückstand von der Destillation gibt beim Verdunsten wasserhelle Säulen einer Säure, welche beim Erhitzen verpufft. Löwig. — Bei langem Erhitzen mit Salpetersäure gibt die salicylige Säure Pikrinsäure und Kohlensäure. Piria. Bei gelindem Erwärmen mit mäfsig verdünnter Salpetersäure entsteht unter Entwicklung vieler rother Dämpfe Salicylsäure. Löwig. — 6. Gibt beim Kochen mit chlorsaurem Kali und Salzsäure Chloranil und Kohlensäure. Hoffmann. ($C^{14}H^6O^4 + 10Cl + 4O = C^{12}Cl^4O^4 + 6ClH + 2CO^2$.) — 6. Wird salicylige Säure anhaltend mit zweifach-chromsaurem Kali, Schwefelsäure und Wasser gekocht, so dass die entweichenden Dämpfe verdichtet werden und wieder zurückfliefsen, so bleibt nach dem Abdestilliren der unveränderten salicyligen Säure ein grüner Rückstand, aus welchem Aether ein braunes Harz und Salicylsäure auszieht. Ettling. — 8. Die salicylige Säure wird mit *Vitriolöl* gelb und überzieht sich mit einer Haut, Ettling; wird zuerst braun, dann schwarz, Pagenstecher, Löwig. Leitet man Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure über trockne salicylige Säure, so bildet sich ein neutraler unlöslicher, in grofsen Prismen krystallisirender Körper, welcher dieselbe Zusammensetzung wie die salicylige Säure hat und sich zu dieser wie das Benzoin zu Bittermandelöl verhält. Piria.

9. Beim Erhitzen von salicyliger Säure mit *Kupferoxyd* oder mit Kupferoxyd und Kali entsteht Kupferoxydul und Salicylsäure. Ettling. — 10. *Silberoxyd* wird durch salicylige Säure reducirt [unter Bildung von Salicylsäure? L.]. Beim Vermischen concentrirter Lösungen von salicyligsaurem Kali und salpetersauren Silbersalzen entsteht ein gelber Niederschlag, der bald grau, dann schwarz wird; ist die Lösung sehr verdünnt, so entsteht kein Niederschlag, aber in 24 Stunden oder sogleich beim Erwärmen werden die Wände des Gefäfses versilbert. Ettling, Löwig u. Weidmann. — 11. Gibt mit *Ammoniakgas* oder wässrigem Ammoniak Salicylamid. Ettling. Ebenso mit Hydrothionammoniak. Laurent. — 12. Wird beim Erhitzen mit überschüssigem *Kalihydrat* zuerst rothbraun (indem vielleicht Rufin (s. Salicin) entsteht, Mulder) und entfärbt sich dann wieder unter Entwicklung von viel Wasserstoffgas; die Masse hält dann salicylsaures Kali. Piria. — 3. Das salicyligsaure Kali bedeckt sich im feuchten Zustande an der Luft nach einigen Minuten mit grünen, dann schwarzen Puncten, und wird allmälig durch die ganze Masse schwarz; nach 3 bis 4 Tagen ist es völlig unter Sauerstoffaufnahme in essigsaures und melansaures Kali verwandelt (V, 642). Piria.

Verbindungen. Die salicylige Säure löst sich reichlich in Wasser, die Lösung hat den Geruch und Geschmack der Säure und färbt noch in grofser Verdünnung Eisenoxydsalze violettroth.

Die salicylige Säure löst sich leicht in wässrigen Alkalien unter Wärmeentwicklung, in kohlensauren Alkalien unter Entwicklung von Kohlensäure; wenn die Lösung concentrirt war, so scheidet sich das Salz aus.

Die *salicyligsauren Salze*, *Salicylites*, *Salicylures*, halten meistens nur 1 At. Basis = $C^{14}H^5MO^4$. Die der Alkalien sind in Wasser ziemlich leicht löslich, die meisten übrigen sind unlöslich. Sie sind gelb und halten Krystallwasser. Die Lösungen färben Eisenoxydsalze violettroth. In feuchtem Zustande werden sie schnell zersetzt, indem sie den Geruch nach Rosen entwickeln, braun und endlich schwarz werden.

Salicyligsaures Ammoniak. — Die Säure für sich absorbirt leicht Ammoniakgas, die Verbindung hält 8,832 Ammoniak und 91,168 Säure, welches 3 At. Säure auf 2 At. Ammoniak entspricht. ETTLING.

a. *Einfach.* — Die ölige Säure, mit concentrirtem Aetzammoniak übergossen, verwändelt sich unter Erwärmung und bedeutender Volumvermehrung in eine hellgelbe dicke breiartige Masse, welche mit kaltem Weingeist gewaschen wird. Krystallisirt aus der Lösung in heifsem Weingeist in zarten, hellgelben, durchsichtigen, büschelförmig vereinigten Nadeln. Verändert sich nicht bei 100°, schmilzt bei 115° wie Wachs und verflüchtigt sich einige Grade höher ohne Zersetzung als gelber Rauch. PAGENSTECHER, LÖWIG, PIRIA, ETTLING.

			LÖWIG.
NH^3	17	12,23	13,52
$C^{14}H^6O^4$	122	87,77	86,48
$C^{14}H^5(NH^4)O^4$	139	100,00	100,00

Entwickelt mit wässrigem Kali erst nach einiger Zeit oder in der Wärme Ammoniakgeruch. PAGENSTECHER, LÖWIG, ETTLING. [Hiernach wird es von GERHARDT (*Traité* 3, 293) für Salicylimid gehalten; doch wird nach PAGENSTECHER, LÖWIG und ETTLING durch Säuren daraus sogleich salicylige Säure ausgeschieden und nach LÖWIG und LÖWIG u WEIDMANN zersetzt es sich mit den Metallsalzen der stärkern Säuren in das Ammoniaksalz der stärkern Säure und salicyligsaures Metalloxyd. L.] Die weingeistige Lösung gibt beim Erwärmen mit überschüssigem Ammoniak goldgelbe Nadeln von Salicylimid. Die aus der mit Ammoniak versetzten weingeistigen Lösung der salicyligen Säure anfangs ausgeschiedenen gelbweifsen Nadeln von salicylsaurem Ammoniak lösen sich nach 5 bis 10 Minuten ohne Temperaturerhöhung von selbst auf und nach 5 bis 10 Minuten trübt sich die Flüssigkeit wieder und scheidet hochgelbe Krystalle von Salicylimid aus. ETTLING. — Zersetzt sich an der Luft oder im Vacuum, indem Ammoniak entweicht und salicylige Säure zurückbleibt. PIRIA. In feuchtem Zustande wird es selbst in verschlossenen Gefäfsen bald schwarz und halbflüssig, entwickelt Ammoniak und durchdringenden Geruch nach Rosenöl. LÖWIG.

Löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, reichlich in kochendem Weingeist.

b. *Zweifach.* — Man löst a in warmem Wasser und fügt salicylige Säure hinzu; beim Erkalten krystallisiren feine gelbe, durchsichtige, zusammengewachsene Nadeln. In Weingeist löslicher als in Wasser, bleibt bei 100° unverändert, schmilzt bei 115° und sublimirt bei höherer Temperatur unverändert. BERZELIUS (*Lehrb.* 4, 350).

Salicylige Säure mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak. — Eine wässrige Lösung von zweifach-schwefligsaurem Ammoniak von 29° B. mischt sich leicht und unter Wärmeentwicklung mit einem ihr gleichen Maafs salicyliger Säure zu einer gelben ölartigen Flüssigkeit, welche nach einigen Stunden zur krystallischen Masse wird. Die Auflösung in wenig warmem Wasser scheidet beim Erkalten glänzende schwach gelbliche Nadeln aus, welche an der Luft in einigen Tagen zu einer zähen, sehr bitter schmeckenden Masse werden. BERTAGNINI.

Salicyligsaures Kali. — a. *Einfach.* — 1. Kalium löst sich in der wässrigen Säure unter Wasserstoffentwicklung. LÖWIG. — 2. Beim Vermischen von salicyliger Säure mit Kalilauge von ungefähr 45° Bm. gesteht das Ganze zur gelben Krystallmasse, die sich von der überschüssigen Lauge scheidet, schnell zwischen Fliefspapier ausgepresst und in wenig heifsem absoluten Weingeist gelöst wird, woraus das Salz beim Erkalten krystallisirt. PIRIA. — 3. Man löst die Säure im dreifachen Maafs 50procentigem Weingeist und setzt so lange Kalilauge zu, bis die Masse fest wird, fügt dann noch 1 Maafs desselben Weingeistes hinzu und erwärmt gelinde bis zur Lösung. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden mit wenig kaltem starken Weingeist gewaschen, wobei sie heller gelb werden, dann zwischen Fliefspapier gepresst und sogleich im Vacuum über Vitriolöl getrocknet. ETTLING. — Kleine strohgelbe Säulen LÖWIG. Goldgelbe, perlglänzende, fettig anzufühlende, quadratische Tafeln. PIRIA, ETTLING. Reagirt alkalisch. Hält Krystallwasser, das sich nicht völlig abscheiden lässt. PIRIA. Wird bei 100° dunkel strohgelb und verliert 10,172 Proc. Wasser (2 At.; Ber. 10,17), bei 120° nichts mehr. ETTLING.

		Bei 100°.	ETTLING.
KO	47,2	29,60	28,33
$C^{14}H^5O^3$	113	70,40	
$C^{14}H^5KO^4$	160,2	100,00	

Zersetzt sich in feuchtem Zustande bald, indem Melansäure und Essigsäure entstehn. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung, ohne Kohle auszuscheiden. LÖWIG. — Schwer löslich in Wasser.

b. *Zweifach.* — Man fügt zu der Lösung von a in heifsem Weingeist so lange freie Säure, bis eine Probe der Flüssigkeit beim Abkühlen keine Tafeln, sondern Spiefse ausscheidet, lässt langsam erkalten und wäscht die erhaltenen Krystalle, bis die gelbliche Färbung verschwindet. — Weifse büschelförmig vereinigte Nadeln. ETTLING.

		Bei 100°.	ETTLING.
KO	47,2	16,73	17,57
$C^{14}H^5O^3$	113	83,27	
$C^{14}H^6O^4$	122		
$C^{14}H^5KO^4+C^{14}H^6O^4$	282,2	100,00	

Ist in feuchter Luft etwas weniger veränderlich als a; zersetzt sich mit Wasser in sich auflösendes neutrales Salz und freie Säure. ETTLING.

Salicylige Säure mit zweifach-schwefligsaurem Kali. — 1. Salicylige Säure löst sich beim Schütteln mit wässrigem zweifach-schwe-

fligsaurem Kali von 28° Bm. ohne Färbung; die gesättigte Lösung gesteht nach einigen Augenblicken zur geruchlosen weifsen krystallischen Masse, welche aus Weingeist umkrystallisirt wird. — 2. Man leitet in eine kalt gesättigte weingeistige Lösung von salicyligsaurem Kali bei 40 bis 50° trocknes schwefligsaures Gas, bis die gelbe Farbe verschwunden ist. Die Flüssigkeit erfüllt sich in der Ruhe bald mit zarten kugelförmig gruppirten Nadeln. — Weifs, perlglänzend; von schwachem Geruch nach salicyliger Säure. In kaltem Wasser reichlich löslich, leicht löslich in warmem Weingeist, weniger leicht in kaltem.

			Bertagnini.
KO	47,2	19,47	19,62
14 C	84	34,71	34,76
7 H	7	2,89	3,10
2 S	32	13,22	12,72
9 O	72	29,71	29,80
$C^{14}H^6O^4,KO,2SO^2+Aq$	245,2	100,00	100,00

Entwickelt beim Erhitzen schweflige und salicylige Säure, einen Rückstand von schwefligsaurem Salz lassend, welches dann zu schwefelsaurem wird. Die wässrige Lösung trübt sich bald beim Erhitzen unter Ausscheidung von salicyliger Säure, und zersetzt sich mit Säuren beim Erwärmen, mit Alkalien oder kohlensauren Alkalien schon in der Kälte unter gelber Färbung, indem salicyligsaures Salz entsteht. Die Lösung nimmt Iod anfangs ohne Färbung auf; wenn Färbung eintritt, ist alle schweflige Säure in Schwefelsäure umgewandelt und salicylige Säure frei geworden. Mit Brom entsteht Schwefelsäure und bromsalicylige Säure. Bertagnini.

Salicyligsaures Natron. — *Saures.* — Wie das Kalisalz dargestellt. Krystallisirt leichter als dieses in feinen weifsen luftbeständigen Nadeln. — Verliert bei 100° nur 0,607 Proc., bei 135° im Vacuum im Ganzen 4,036 Proc., bei 140°, wo sich Oeltropfen ansetzen, 4,35 Proc.

Lufttrocken.			Ettling.
NaO	31	11,27	11,55
$C^{14}H^5O^3$	113	85,46	
$C^{14}H^6O^4$	122		
HO	9	3,27	4,36
$C^{14}H^5NaO^4+C^{14}H^6O^4+Aq$	275	100,00	

Bei 135°.			Ettling.
NaO	31	11,65	12,05
$C^{14}H^5O^3$	113	88,35	
$C^{14}H^6O^4$	122		
$C^{14}H^5NaO^4+C^1H^6O^4$	266	100,00	

Wird bei 135° noch nicht gelb, stärker erhitzt sublimiren Oeltropfen. Ettling.

Salicylige Säure mit zweifach-schwefligsaurem Natron. — $C^{14}H^6O^4 + NaO,2SO^2$. — Wässriges zweifach-schwefligsaures Natron von 27° Bm. löst wenig salicylige Säure auf, mit gröfsern Mengen entsteht nach kurzem Schütteln ein weifser Krystallbrei; wird dieser durch Erwärmen in der Mutterlauge wieder gelöst, so scheiden sich beim Erkalten schöne glänzende Krystalle aus, welche schweflig und stechend schmecken, in reinem Wasser leicht löslich sind und sich auch in siedendem Weingeist unter theilweiser Zersetzung lösen. Bertagnini.

Salicyligsaurer Baryt. — Bildet beim Schütteln von Barytwasser mit salicyliger Säure einen gelben Niederschlag, Löwig u.

WEIDMANN; krystallisirt aus mit salicyliger Säure heifs gesättigtem Barytwasser beim Erkalten, PIRIA; scheidet sich als gelbes Pulver aus beim Vermischen von salicyligsaurem Kali oder Ammoniak mit concentrirter Chlorbaryumlösung, LÖWIG, PIRIA. — Gelbe Nadeln, die bei 160° im trocknen Luftstrom 8,8 Proc. Wasser verlieren (2 At.; Ber. 8,67). PIRIA.

		Bei 100°.	LÖWIG u. WEIDMANN.			Krystallisirt.	PIRIA.
Ba	68,6	36,18	35,44	Ba	68,6	33,04	32,98
14 C	84	44,30	42,91	14 C	84	40,46	40,58
5 H	5	2,64	3,01	7 H	7	3,37	3,41
4 O	32	16,88	18,54	6 O	48	23,13	22,57
$C^{14}H^5BaO^4$	189,6	100,00	100,00	$C^{14}H^5BaO^4+2Aq$	207,6	100,00	100,00

Sehr schwer in Wasser löslich.

Das *Kalksalz* ist dem Barytsalz ähnlich. LÖWIG.

Salicyligsaure Bittererde wird durch Behandeln der wässrigen Säure mit Bittererdehydrat oder beim Fällen von concentrirter Chlormagniumlösung mit salicyligsaurem Ammoniak als hellgelbes, in Wasser fast unlösliches Pulver erhalten. LÖWIG.

Salicyligsaures Zinkoxyd. — Die wässrige Säure löst Zink unter Wasserstoffentwicklung auf. PAGENSTECHER. Wird die wässrige Säure mit Zinkoxyd geschüttelt, so erhält man eine gelbe Lösung, welche beim Verdunsten im Vacuum ein gelbes Pulver absetzt, welches auch beim Fällen von essigsaurem Zinkoxyd mit salicyligsaurem Ammoniak erhalten wird. PAGENSTECHER, ETTLING.

Salicyligsaures Bleioxyd. — Scheidet sich beim Vermischen der wässrigen oder weingeistigen Säure mit Bleiessig oder mit Bleizuckerlösung unter Zusatz von Ammoniak erst dann aus, wenn sich eine gröfsere Menge gebildet hat, löst sich beim Erwärmen der Flüssigkeit leicht wieder auf und scheidet sich beim Erkalten in schweren hochgelben Körnern aus. Der kalt gebildete Niederschlag ist anfangs flockig, wird aber allmälig auch etwas körnig. ETTLING. Bildet beim Vermischen von Bleizuckerlösung mit saurem [? L.] salicyligsaurem Ammoniak einen hellgelben, in Wasser unlöslichen Niederschlag. LÖWIG u. WEIDMANN. Hält lufttrocken kein Wasser.

			ETTLING. a.	b.	c.	LÖWIG u. WEIDMANN.
2 PbO	223,6	66,43	66,81	67,59	66,92	65,67
14 C	84	24,95				23,96
5 H	5	1,49				1,71
3 O	24	7,13				8,66
$C^{14}H^5O^3,2PbO$	336,6	100,00				100,00

a ist heifs aus Bleiessig gefällt, b kalt, c aus Bleizuckerlösung mit Ammoniak.

Bei einem Ueberschuss von salicyliger Säure bilden sich im Niederschlag hochgelbe durchsichtige Krystalle. ETTLING. Wird die wässrige Säure mit Bleioxydhydrat geschüttelt und längere Zeit zusammengelassen, so bilden sich kleine hellgelbe glänzende Blättchen. LÖWIG.

Salicyligsaures Eisenoxydul. — Salzsaures Eisenoxydul gibt mit salicyliger Säure bei Zusatz von Ammoniak einen dunkelvioletten Niederschlag. PAGENSTECHER, ETTLING.

Salicyligsaures Eisenoxyd. — Salzsaures Eisenoxyd färbt sich

mit salicyliger Säure schön dunkel kirschroth, PAGENSTECHER, ETTLING; violettroth, PIRIA, ohne dass ein Niederschlag entsteht, die Farbe verändert sich nicht bei Abschluss der Luft, an der Luft verschwindet sie allmälig, indem die Säure verdunstet, PAGENSTECHER, ETTLING, durch Säuren oder an der Luft wird sie schmutzig gelb, PIRIA. Wasser, welches $^1/_{572000}$ Eisenoxyd gelöst hält und nicht mehr durch Blutlaugensalz blau wird, wird durch salicylige oder Salicyl-Säure deutlich violett. A. DOLLFUSS.

Salzsaures *Kupferoxydul* gibt mit der wässrigen Säure bei Ammoniakzusatz einen hellbraunen Niederschlag. PAGENSTECHER, LÖWIG.

Salicyligsaures Kupferoxyd. — 1. Frisch gefälltes Kupferoxyd mit überschüssiger wässriger Säure geschüttelt, wird grasgrün und bildet nach dem Waschen mit etwas Weingeist ein leichtes grünes Pulver. PAGENSTECHER, LÖWIG, PIRIA. — 2. Wird eine Lösung von 1 Maafs salicyliger Säure in 50 bis 60 Maafs Weingeist mit wässrigem essigsauren Kupferoxyd gemischt, so färbt sich die Flüssigkeit smaragdgrün und gibt nach einigen Minuten viele glänzende Krystalle, die sich vermehren, wenn die freie Essigsäure durch Kali neutralisirt wird (beim Neutralisiren mit Ammoniak würde der geringste Ueberschuss die Bildung von Salicylamidkupfer bewirken). Die Krystalle werden mit Weingeist gewaschen. ETTLING. — 3. Beim Vermischen von Kupfervitriollösung mit salicyligsaurem Ammoniak entsteht ein voluminoser, etwas krystallischer Niederschlag, der etwas Schwefelsäure hält. PAGENSTECHER, LÖWIG. — Grofse grüne glänzende, $^1/_2$ — 1 mm. lange Krystalle, die beim Trocknen blaugrün werden. ETTLING. Leichtes grünes Pulver, nach Kupfer und kaum etwas gewürzhaft schmeckend.

			LÖWIG.	PIRIA.	DUMAS.	LÖWIG u. WEIDMANN.	ETTLING.
Cu	31,8	20,81	22,88	20,21	21,5	21,32	20,41
14 C	84	54,97	51,48	54,59	54,1		54,81
5 H	5	3,27	3,44	3,44	3,2		3,35
4 O	32	20,95	22,20	21,76	21,2		21,43
$C^{14}H^5CuO^4$	152,8	100,00	100,00	100,00	100,0		100,00

Verliert beim Erhitzen auf 125° 3,022 Proc., indem der Geruch der Säure auftritt. Wird bei 180° schwarzgrün, dann dunkelbraun, bei 220° dunkelkermesfarbig. Mit der braunen Färbung stellt sich Gasentwicklung ein, es entweicht Kohlensäure und Kohlenoxydgas und zugleich destillirt ein Gemenge von salicyliger Säure und benzoesaurer salicyliger Säure, die sich durch Kali scheiden lassen. Die salicylige Säure muss regenerirt sein, da das Salz kein Wasser enthält; sie enthält noch einen andern Körper, welcher bewirkt, dass sie mit Vitriolöl prächtig scharlachroth wird, der sich aber nicht durch fractionirte Destillation abscheiden lässt. Im Rückstand bleibt salicylsaures Kupferoxydul. Bei stärkerer Hitze geht ein schwarzbraunes Oel von brenzlichem Geruch über. ETTLING. — Wird durch darüber geleitetes Chlor zu Chlorkupfer und chlorsalicyliger Säure. LÖWIG. — Beim Erhitzen mit Kalihydrat wird alle salicylige Säure zu Salicylsäure. ETTLING.

Unlöslich in Wasser und Weingeist.

Salicyligsaures Quecksilberoxyd. — Das Ammoniaksalz gibt mit concentrirter Sublimatlösung einen hell strohgelben voluminosen Niederschlag. LÖWIG.

Salicyligsaures Silberoxyd. — Silberoxyd ist in wässriger salicyliger Säure etwas löslich, die gelbe, bittre, metallisch schmeckende Lösung lässt beim Abdampfen im Vacuum einen braunen, in der Lichtflamme verpuffenden Rückstand. Dieselbe Erscheinung zeigt das ungelöst gebliebene Oxyd, welches ebenfalls schwarzbraun geworden ist. PAGENSTECHER. LÖWIG. Salpetersaures Silberoxyd gibt mit zweifach-salicyligsaurem Kali einen hellgelben Niederschlag, der schon beim Auspressen grau wird und nach einiger Zeit völlig zersetzt ist; wird der Niederschlag mit Wasser erwärmt, so geschieht die Zersetzung sogleich und das Gefäfs wird mit einem Silberspiegel überzogen. LÖWIG u. WEIDMANN.

Die salicylige Säure ist mit *Weingeist* und *Aether* in jedem Verhältniss mischbar.

Benzoesaure salicylige Säure.

$$C^{28}H^{10}O^6 = C^{14}H^5O^3,C^{14}H^5O^3.$$

ETTLING (1845). *Ann. Pharm.* 53, 77; *J. pr. Chem.*
CAHOURS. *Compt. rend.* 32, 62; *Ann. Pharm* 78, 228.

Parasalicyl, *Salicylure de benzoïle.*

Bildung. 1. Bei der trocknen Destillation des salicyligsauren Kupferoxyds. — 2. Beim Einwirken von Chlorbenzoyl auf salicylige Säure. ($C^{14}ClH^5O^2 + C^{14}H^6O^4 = C^{28}H^{10}O^6 + HCl$.)

Darstellung. 1. Man unterwirft lufttrocknes salicyligsaures Kupferoxyd der Destillation, bis bei 220° der Rückstand gleichförmig kermesbraun geworden ist und bei dieser Temperatur kein Destillat mehr liefert, behandelt das ölige Destillat, in welchem sich Krystalle ausgeschieden haben, mit Kalilauge, welche die krystallisirte und die im Oel gelöste benzoesaure salicylige Säure ungelöst lässt und krystallisirt diese aus warmem Weingeist oder Aether. ETTLING. — 2. Man behandelt salicylige Säure mit Chlorbenzoyl. CAHOURS.

Eigenschaften. Farblose 4seitige Säulen des 1- u. 1-gliedrigen Systems mit schiefwinkliger Zuschärfung. ETTLING, CAHOURS. Die gröfsten Krystalle erhält man aus dem rohen Destillat. Aus der Mutterlauge gewonnen, werden sie bald matt und bedecken sich mit einer weifsen Rinde. ETTLING. Schmilzt bei 127° zur blassgelben Flüssigkeit, die bei ungefähr 98° zur strahligen Masse erstarrt. Sublimirt bei 180°, ohne zu sieden, unzersetzt in langen Nadeln. ETTLING, CAHOURS.

			ETTLING.
28 C	168	74,32	74,12
10 H	10	4,42	4,52
6 O	48	21,26	21,36
$C^{28}H^{10}O^6$	226	100,00	100,00

Polymer mit Benzoesäure-Anhydrid und Oreoselon.

Zersetzungen. 1. Löst sich in erwärmter starker Salpetersäure und gibt unter Entwicklung salpetriger Dämpfe Pikrinsäure. ETTLING. — 2. Wird beim Kochen mit wässrigem oder weingeistigen Kali nicht zersetzt, auch nicht beim Schmelzen mit Kalihydrat, wobei es sich verflüchtigt. ETTLING [? L.]. — 3. Wird von kaltem Vitriolöl nicht verändert, löst sich bei gelinder Wärme mit gelbrother Farbe. — Bei starkem Erhitzen wird die Flüssigkeit schmutzig roth und entwickelt schweflige Säure; sie lässt sich mit Wasser ohne Trübung mischen und

gibt mit kohlensaurem Baryt ein lösliches Salz. ETTLING. — 4. Gibt mit Chlor oder Brom im Sonnenlicht krystallische Producte. ETTLING.

Löst sich nicht in Wasser, leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Salicylsäure.

$$C^{14}H^6O^6 = C^{14}H^6O^2,O^4.$$

PIRIA. *Ann. Pharm.* 30, 165; *Ann. Chim. Phys.* 69, 298; *J. pr. Chem.* 17, 241; *Pharm. Centr.* 1839, 373.
LÖWIG u. WEIDMANN. *J. pr. Chem.* 19, 236; ferner *Pogg.* 46, 83.
MARCHAND. *J. pr. Chem.* 26, 395; *Pharm. Centr.* 1842, 885.
PROCTER. *N. J. Pharm.* 3, 275; *J. pr. Chem.* 29, 467; *Ann. Pharm.* 48, 66; *Pharm. Centr.* 1843, 699.
DELALANDE. *N. Ann. Chim. Phys.* 6, 346; *Ann. Pharm.* 45, 336; *Pharm. Centr.* 1843, 121.
GERHARDT. *N. Ann. Chim. Phys.* 7, 217; *Rev. scient.* 10, 207; *Ann. Pharm.* 45, 21; *Pharm. Centr.* 1843, 167.
CAHOURS. *Compt. rend.* 16, 853; 19, 423; *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 327; 13, 90 u. 113; *Ann. Pharm.* 52, 340; *Pharm. Centr.* 1843, 697.
ETTLING. *Ann. Pharm.* 53, 77; *Pharm. Centr.* 1845, 324.
SCHLIEPER. *Ann. Pharm.* 59, 26.
PIRIA. *Ann. Pharm.* 93, 262; *Pharm. Centr.* 1855, 141.

Spirsäure, *Spiroylsäure*, *Acide salicylique*, *spiroylique*, *hyperspiroïlique*.

Vorkommen. In den Blüthen der *Spiraea ulmaria*. LÖWIG u. WEIDMANN. Als Methylsalicylsäure in *Gaultheria procumbens*.

Bildung. 1. Aus salicyliger Säure durch Oxydation mittels wässriger Chromsäure, ETTLING (VI, 184), oder beim Erhitzen mit Kupferoxyd, ETTLING, PIRIA. — 2. Beim Schmelzen von salicyliger Säure oder Salicin mit Kalihydrat. PIRIA. ($C^{14}H^6O^4 + KO,HO = C^{14}H^5O^5,KO + 2H$.) — 3. Beim Erhitzen von Indigblau mit Kalihydrat auf 300°. Der Versuch gelingt nicht immer; bei zu kurzem Erhitzen entsteht nur Anthranilsäure, bei zu anhaltendem eine braune Materie. CAHOURS. — 4. Beim Erhitzen von benzoesaurem Kupferoxyd. ETTLING. — 5 Beim Einwirken von salpetriger Säure auf Anthranilsäure. ($C^{14}H^7NO^4 + NO^3 = C^{14}H^6O^6 + 2N + HO$.) GERLAND. — 6. Beim Schmelzen von Cumarinsäure mit Kalihydrat entsteht salicyligsaures und essigsaures Kali. ($C^{18}H^8O^6 + 2(KO,HO) = C^{14}H^5KO^6 + C^4H^3KO^4 + 2H$.) DELALANDE.

Darstellung. a. *Aus den Blüthen von Spiraea ulmaria.* — 1. Die Blüthen werden mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung destillirt und der Rückstand mit Wasser behandelt, welches Salicylsäure und Gerbstoff auflöst; die wässrige Lösung wird durch kohlensaures Kali neutralisirt, abgedampft und mit Salzsäure destillirt. Das wässrige Destillat liefert beim langsamen Verdunsten farblose Nadeln. LÖWIG u. WEIDMANN. — 2. Das von den Blüthen unter wiederholter Cohobation destillirte Wasser wird mit Aether geschüttelt, die decanthirte ätherische Lösung mit Kali geschüttelt und die alkalische Lösung mit Schwefelsäure destillirt. Zuerst geht salicylige Säure über, zuletzt sublimirt Salicylsäure in langen Nadeln. LÖWIG u. WEIDMANN (*Pogg.* 46, 83).

b. *Aus Gaultheriaöl.* — 1. Man erhitzt das Oel mit starker Kalilauge, bis kein Holzgeist mehr entweicht, und fällt den Rückstand

mit Salzsäure. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen und aus heifsem Weingeist krystallisirt. CAHOURS.

c. *Aus salicyliger Säure oder aus Salicin.* — 1. Man schmelzt Kalihydrat in einer Silberschale und fügt, sobald es geschmolzen ist, nach und nach Salicin in kleinen Portionen unter Umrühren hinzu, wobei die Masse sich bräunt, aufbläht und reichlich Wasserstoff entwickelt. Man erhitzt, so lange sich bei überschüssigem Kalihydrat noch Wasserstoff entwickelt. Wenn kein Ueberschuss von Kalihydrat angewendet wird, so erhält man wenig Salicylsäure, sondern salicylige Säure und eine braune harzige Materie, die durch mehrmaliges Schmelzen mit Kalihydrat sich nur schwierig in Salicylsäure verwandeln lässt. Bei richtigem Verfahren entfärbt sich die Masse fast gänzlich und erscheint nur gelblich. Nach MARCHAND wird die Masse anfangs tief gelb, dann schön scharlachroth, endlich grüngelb und zuletzt fast weifs. Bei zu starkem Erhitzen schwärzt sie sich und entwickelt Carbolsäure. Sie wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure übersättigt, während das Gefäfs mit kaltem Wasser umgeben ist, die ausgeschiedene Krystallmasse von der (Oxalsäure haltenden) Mutterlauge getrennt und aus heifsem Wasser umkrystallisirt. PIRIA, GERHARDT, MARCHAND. — 2. Man erhitzt salicyligsaures Kupferoxyd in der Retorte, bis bei 220° nichts mehr entweicht und der Rückstand gleichmäfsig kermesbraun ist. Ueber den aus salicylsaurem Kupferoxydul bestehenden Rückstand wird in einem Glasrohr Hydrothion geleitet, wobei unter Erhitzung und Schwärzung der Masse Salicylsäure sublimirt, welche, damit sie die unzersetzte Masse nicht bedeckt und hierdurch vor weiterer Zersetzung schützt, durch gelindes Erwärmen fortgetrieben werden muss. Oder man löst das salicyligsaure Kupferoxydul in warmer Essigsäure oder mit gleichviel Wasser verdünnter Salzsäure, fällt die farblose Flüssigkeit durch Hydrothion und lässt die vom Schwefelkupfer filtrirte Flüssigkeit zum Krystallisiren verdunsten; oder übersättigt die Lösung des Kupfersalzes in Essigsäure mit Ammoniak, fällt mit Bleizucker, vertheilt den Niederschlag in heifsem Wasser, leitet Hydrothion hindurch und filtrirt vom Schwefelblei; das Filtrat gibt beim Erkalten reine Salicylsäure. ETTLING.

d. *Aus Indigblau.* — Vergl. VI, 192. — Wird die erforderliche Temperatur überschritten, so wird die Salicylsäure wieder zerstört und es entsteht eine braune Materie; wenn das Erhitzen nicht lange genug fortgesetzt wird, so entsteht nur Anthranilsäure. CAHOURS.

Eigenschaften. Krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung in grofsen schiefen 4seitigen Säulen. Bildet beim Erkalten der heifsen wässrigen Lösung feine, oft zolllange Nadeln. Besonders schöne und grofse Krystalle erhält man beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung. CAHOURS. Schmilzt bei 158° CAHOURS, bei 121° PROCTIER, bei 125° ETTLING; sublimirt bei ungefähr 200°, ohne zu sieden, in stark glänzenden feinen Nadeln und lässt sich in reinem Zustande bei behutsamem Erhitzen vollständig überdestilliren. CAHOURS, ETTLING. Schmeckt süfslichsauer, im Schlunde reizend. PIRIA. Röthet ziemlich stark Lackmus. Die wässrige Lösung färbt Eisenoxydsalze intensiv violett (blutroth. LÖWIG u. WEIDMANN).

			Piria.	Marchand.	Delalande.	Gerhardt.	Cahours. a.	Cahours. b.	Ettling.	Gerland.
14 C	84	60,87	60,34	60,44	60,41	60,91	60,76	60,83	60,80	60,32
6 H	6	4,35	4,42	4,64	4,50	4,52	4,41	4,37	4,51	4,28
6 O	48	34,78	35,24	34,92	35,09	34,57	34,83	34,81	34,69	35.40
$C^{14}H^6O^6$	138	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Piria analysirte die aus salicyliger Säure, Marchand und Gerhardt die aus Salicin, Delalande die aus Cumarin durch Schmelzen mit Kalihydrat dargestellte, Ettling die aus erhitztem salicyligsaurem Kupferoxyd erhaltene Säure. Die von Cahours untersuchte war aus Gaultheriaöl dargestellt, a aus Weingeist krystallisirt, b durch Sublimation erhalten, die von Gerland aus Anthranilsäure.

Zersetzungen. 1. Gibt bei raschem Erhitzen, besonders wenn sie nicht rein ist, Carbolsäure. Marchand, Cahours. Zerfällt beim Erhitzen mit Glaspulver oder Aetzkalk in Carbolsäure und Kohlensäure. Gerhardt. ($C^{14}H^6O^6 = C^{12}H^6O^2 + 2CO^2$.) Zerfällt mit Fuselöl, im zugeschmolzenen Glasrohr auf 250° erhitzt, in Kohlensäure und Carbolsäure, während das Fuselöl unverändert bleibt. Schlieper. — 2. Beim Einwirken von *Brom* oder *Chlor* werden in der Säure 1, 2 oder 3 At. Wasserstoff durch Brom substituirt; bei wenig Brom entsteht Bromsalicylsäure, $C^{14}BrH^5O^6$, bei überschüssigem Brom entsteht Bibromsalicylsäure, $C^{14}Br^2H^4O^6$, und wenn zugleich Sonnenlicht einwirkt, nach längerer Zeit Tribromsalicylsäure, $C^{14}Br^3H^3O^6$. — Wenn nur so viel Chlor einwirkt, dass etwas Salicylsäure unzersetzt bleibt, so entsteht Chlorsalicylsäure, $C^{14}ClH^5O^6$, bei überschüssigem Chlor Bichlorsalicylsäure, $C^{14}Cl^2H^4O^6$. Ein Versuch, im Sonnenlicht Trichlorsalicylsäure darzustellen, wurde nicht gemacht. Cahours. Beim Einleiten von Chlor in salicylsaures Kali scheidet sich ein grüner Körper aus, welcher unreines bichlorsalicylsaures Kali ist, wird die davon getrennte braune Flüssigkeit mit Chlor gesättigt, so setzt sich eine gelbrothe Materie ab, welche Bichlorsalicylsäure und Trichlorcarbolsäure enthält. Cahours. — 3. Gibt mit *Fünffach-Chlorphosphor* Salzsäure, den öligen Körper, welchen Chiozza für Hydrochlor-Chlorbenzoyl, Gerhardt für Chlorbenzoyl-Chlorür hält und einen kohligen Rückstand (VI, 92). — 4. Bei gelindem Erhitzen der Säure mit *verdünnter Salpetersäure* entwickelt sich nur wenig Gas und in wenig Augenblicken ist sie in Nitrosalicylsäure verwandelt. Marchand. *Rauchende Salpetersäure* oder ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Vitriolöl wirken in der Kälte heftig ein und bilden Nitrosalicylsäure. Gerhardt, Cahours. Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure oder dem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Vitriolöl entsteht unter heftiger Einwirkung Pikrinsäure und Kohlensäure. Gerhardt, Cahours. — 5. Gibt beim Erwärmen mit *Salzsäure und chlorsaurem Kali* Chloranil. Hofmann, Cahours. — 6. Bildet mit den Dämpfen der wasserfreien Schwefelsäure ein in Wasser leicht lösliches Gummi, welches *acide sulfosalicylique* ist, und mit den meisten Basen in Wasser leicht lösliche Salze bildet. Cahours. — 7. Beim Kochen mit verdünnter *Schwefelsäure und Braunstein* entsteht Ameisensäure. Cahours. — 8. Die Säure verändert sich nicht bei tagelangem Kochen mit Fuselöl; zerfällt beim Destilliren mit amylschwefelsaurem Kali in Kohlensäure und Carbolsäure. Schlieper.

Verbindungen. Die Säure löst sich wenig in kaltem, reichlich in

heifsem Wasser. Die Salicylsäure treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus. — Die Salicylsäure ist 2basisch; *) sie bildet vorzüglich neutrale Salze = $C^{14}H^4M^2O^6$, und saure = $C^{14}H^5MO^6$. Die sauren wurden bisher für neutral gehalten. Die wässrige Lösung der Salze der Alkalien färbt sich an der Luft braun, indem eine braune Materie sich bildet, welche im Alkali gelöst bleibt. Bei der trocknen Destillation liefern die meisten salicylsauren Salze Carbolsäure und kohlensaures Salz.

Salicylsaures Ammoniak. — Wird die Säure mit Ammoniak gesättigt, die Flüssigkeit gekocht und abgedampft, so scheiden sich beim Erkalten Krystallschuppen aus; beim freiwilligen Verdunsten der verdünnten Lösung entstehen seidenglänzende Nadeln. CAHOURS, PROCTER.

Schmilzt bei 126°. PROCTER.

	Lufttrocken.		CAHOURS.
14 C	84	54,19	54,06
N	14	9,03	8,94
9 H	9	5,81	6,02
6 O	48	30,97	30,98
$C^{14}H^5(NH^4)O^6$	155	100,00	100,00

Gibt bei der trocknen Destillation Salicylamid und Wasser ($C^{14}NH^9O^6 = C^{14}NH^7O^4 + 2HO$). CAHOURS. Geht bei der trocknen Destillation zuerst unter Ammoniakentwicklung in saures Salz über, darauf bläht der Rückstand sich bedeutend auf und gibt Carbolsäure und ein Sublimat von kohlensaurem Ammoniak. ($C^{14}NH^9O^6 = C^{12}H^6O^2 + NH^3, 2CO^2$.) GERHARDT.

Löst sich sehr leicht in Wasser.

Salicylsaures Kali. — Man übersättigt die Säure mit concentrirter Lösung von kohlensaurem Kali, dampft zur Trockne ab, zieht den Rückstand mit kochendem starken Weingeist aus, löst die beim Erkalten oder beim Abdampfen der weingeistigen Lösung erhaltene zwischen Fliefspapier ausgepresste Krystallmasse in Wasser und lässt im Vacuum verdunsten. — Farblose, stark seidenglänzende Nadeln. Verliert bei 175° 5,05 Proc. Wasser (1 At.). CAHOURS.

			CAHOURS.
KO	47,2	25,48	25,40
14 C	84	45,35	45,12
6 H	6	3,25	3,32
6 O	48	25,92	26,16
$C^{14}H^5KO^6$	185,2	100,00	100,00

	Krystallisirt.		CAHOURS.
$C^{14}H^5KO^6$	176,2	95,14	
HO	9	4,86	5,05
$C^{14}H^5KO^6 + Aq$	185,2	100,00	

*) Erst nach dem Abdruck des 12ten Bogens erhielt der Herausgeber die bisher nur im Auszuge (*Ann. Pharm.* 93, 262) bekannte Abhandlung PIRIA's über die Verbindungen der Salicylsäure in PIRIA's u. BERTAGNINI's *Nuovo Cimento* 1, 1, welche keinen Zweifel an der 2basischen Natur der Salicylsäure zulässt. Hiernach müsste die Formel der Salicylsäure nach den Grundsätzen des Handbuchs (IV, 20) = $C^{14}H^6,O^6$ geschrieben und also in den Verbindungen der Salenreihe das Benzen als Kern angenommen werden. Dass hiernach die salicylige Säure als ein Aldid mit 4 At. Sauerstoff aufserhalb des Kerns erscheint, kann die entschieden saure Natur desselben erklären. L.

Hält sich trocken an der Luft unverändert, wird in feuchtem Zustand bald braun, dann schwarz. Zerfällt bei der trocknen Destillation in Carbolsäure und kohlensaures Kali. CAHOURS. Wird das Product von der trocknen Destillation mit Salzsäure gesättigt und darauf mit Kali erhitzt, so entsteht ein Geruch, ähnlich dem des Anilins. GERHARDT.

Löslich in *Weingeist* und *Aether*.

Salicylsaurer Baryt. — a. *Neutraler.* — Man setzt starkes Barytwasser zu einer kochenden concentrirten Lösung von b; es scheiden sich kleine weifse Krystallblättchen aus, welche aus viel siedendem Wasser bei abgeschlossener Luft umkrystallisirt werden. — Kleine concentrisch gruppirte weifse undurchsichtige Nadeln; deutlich alkalisch reagirend. Wird in wässriger Lösung durch Kohlensäure in Salz b und kohlensauren Baryt zersetzt. Verliert bei 140° im trocknen Luftstrome 11,38 Proc. Wasser (4 At.; Berechnung 11,63). PIRIA.

	Krystallisirt.		PIRIA.
14 C	84	27,13	27,06
8 H	8	2,58	2,60
2 Ba	137,6	44,44	44,51
10 O	80	25,85	25,83
$C^{14}H^4Ba^2O^6 + 4Aq$	309,6	100,00	100,00

b. *Saurer.* — Man kocht die Säure mit kohlensaurem Baryt und Wasser, filtrirt kochend und lässt das Filtrat im Vacuum verdunsten. — Kurze seidenglänzende, strahlig vereinigte Nadeln. Hält 1 At. Wasser, welches bei 100° nicht entweicht; bei 150° entweicht die Hälfte und bei 218° bleibt wasserfreies Salz. CAHOURS.

	Krystallisch.		CAHOURS.
BaO	76,6	35,69	35,56
$C^{14}H^6O^6$	138	64,31	
$C^{14}H^5BaO^6+Aq$	214,6	100,00	

Zersetzt sich erst bei starker Hitze, indem Carbolsäure entweicht und kohlensaurer Baryt mit Kohle zurückbleibt. CAHOURS. — Leicht in Wasser löslich. ETTLING.

Salicylsaurer Kalk. — a. *Neutraler.* — Man vermischt eine fast bis zum Sieden erhitzte Lösung von Kalk in Zuckerwasser, welche so viel Zucker hält, dass sie sich beim Kochen nicht trübt, mit einer beinahe kochenden mit Zucker versetzten Lösung von b und erhält das Gemisch ungefähr $1/2$ Stunde im Wasserbade. — Schweres, aus glänzenden Körnchen bestehendes Krystallpulver. In Wasser fast unlöslich. Hält bei 100° getrocknet 2 At. Krystallwasser, welche bei 180° im trocknen Luftstrom langsam entweichen (9,28 Proc.). PIRIA.

			PIRIA.
14 C	84	43,30	43,12
6 H	6	3,09	3,15
2 Ca	40	20,62	20,66
8 O	64	32,99	33,07
$C^{14}H^4Ba^2O^6 + 2Aq$	194	100,00	100,00

Wird durch Kohlensäure wie das Barytsalz zersetzt. PIRIA.

b. *Saurer.* — Wie das Barytsalz dargestellt. Die Lösung liefert beim Verdunsten im Vacuum schöne, oft sehr grofse ausgebildete Oktaeder. Schmeckt bitter und stechend.

		Krystallisirt.	CAHOURS.
CaO	28	16,00	16,17
14 C	84	48,00	47,67
7 H	7	4,00	4,03
7 O	56	32,00	32,13
$C^{14}H^5BaO^6 + 2Aq$	175	100,00	

Ziemlich leicht in Wasser löslich. ETTLING, CAHOURS.

Salicylsaure Bittererde. — Die Säure mit Bittererde oder kohlensaurer Bittererde gekocht und das Filtrat im Vacuum verdunstet, liefert strahlig vereinigte Nadeln, die oft zu einer fest zusammenhängenden Masse vereinigt sind. — Leicht löslich in kaltem Wasser; noch leichter in kochendem. CAHOURS.

Salicylsaures Bleioxyd. — a. *Fünftel.* — Man versetzt eine kochende Lösung von c mit einigen Tropfen Ammoniak, kocht, bis der Niederschlag krystallisch geworden ist, wäscht mit warmem Wasser und trocknet über Aetzkalk. — Leichtes, aus weifsen glimmerähnlichen Blättchen bestehendes Pulver. Reagirt alkalisch. Verliert bei 160° kein Wasser. PIRIA.

			PIRIA.
14 C	84	12,39	12,18
4 H	4	6,55	0,75
5 Pb	517,8	76,39	76,06
9 O	72	10,67	11,01
$C^{14}H^4Pb^2O^6,3PbO$	677,8	100,00	100,00

b. *Halb.* — Entsteht beim Kochen von c mit Wasser. Bildet beim Eintröpfeln von Bleiessig in eine kochende Lösung von c einen schweren krystallischen Niederschlag, welcher mit warmem Wasser gewaschen und über Aetzkalk getrocknet wird. Reagirt alkalisch. Verliert bei 160° kein Wasser. Wird von Kohlensäure zersetzt. PIRIA.

			PIRIA.
14 C	84	24,48	24,37
4 H	4	1,17	1,28
2 Pb	207,12	60,36	60,41
6 O	48	13,99	13,94
$C^{14}H^4Pb^2O^6$	343,12	100,00	100,00

c. *Sauer.* — Man kocht die Säure mit Wasser und kohlensaurem Bleioxyd (einen Ueberschuss des letztern vermeidend, PIRIA), filtrirt kochend und lässt das Filtrat erkalten; oder fällt die concentrirte Lösung von salicylsaurem Ammoniak oder Kali mit concentrirter Bleizuckerlösung, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser, löst in kochendem und lässt erkalten. — Schöne durchsichtige Krystalle, die auf 140 bis 150° erhitzt undurchsichtig werden und 1 At. Wasser verlieren. CAHOURS. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in freie Säure und das Salz b. PIRIA.

		Krystallisirt.	CAHOURS.
PbO	111,8	44,75	44,59
14 C	84	33,63	33,72
6 H	6	2,40	2,50
6 O	48	19,22	19,19
$C^{14}H^5PbO^6 + Aq$	249,8	100,00	100,00

			Cahours.
$C^{14}H^5PbO^6$	240,8	96,40	
HO	9	3,60	3,65
$C^{14}H^5PbO^6 + Aq$	249,8	100,00	

Salicylsaures Kupferoxyd. — a. *Neutrales.* — Entsteht beim Erhitzen von b mit einer zum Auflösen unzureichenden Wassermenge. Gelbgrünes leichtes Pulver. Verliert beim Erwärmen sein Krystallwasser und wird bräunlich; wird bei 180° zersetzt. Wenig löslich in kochendem Wasser; unlöslich in Weingeist und Aether. Piria.

			Piria.
14 C	84	38,63	38,43
6 H	6	2,76	2,87
2 Cu	63,6	29,18	28,36
8 O	64	29,43	30,34
$C^{14}H^4Cu^2O^6 + 2 Aq$	217,6	100,00	100,00

b. *Saures.* — Man zersetzt salicylsauren Baryt b durch eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd; aus dem Filtrat krystallisiren lange blaugrüne Nadeln, welche aus ungefähr 60° warmem Wasser umkrystallisirt werden. — Verliert sein Krystallwasser weit unter 100° und wird dunkel olivenfarben; zugleich entweichen Dämpfe von Salicylsäure. Beim Erhitzen über 100° schmilzt es und entwickelt zugleich reichliche Dämpfe von Salicylsäure. Löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether mit schöner gelblichgrüner Farbe. Zerfällt beim Kochen mit einer zum Lösen unzureichenden Menge Wasser in freie Säure und das Salz a, indem es sich zuerst in eine dunkelgrüne harzähnliche Masse verwandelt, welche mit einer neuen Menge warmem Wasser pulverförmig und gelbgrün wird. Wird auf ähnliche Weise durch Aether schon in der Kälte zersetzt. Piria.

			Piria.
14 C	84	41,03	41,25
9 H	9	4,40	4,52
Cu	31,8	15,50	15,57
10 O	80	39,07	38,66
$C^{14}H^5CuO^6 + 4 Aq$	204,8	100,00	100,00

Salicylsaures Kupferoxyd-Kali. — Man trägt krystallisirte Salicylsäure allmälig unter fleifsigem Schütteln in eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und Tartersäure in überschüssiger Kalilauge, oder besser in eine Lösung von tartersaurem Kupferoxyd in mäfsig starker Kalilauge; die Flüssigkeit wird allmälig grün und bildet zuletzt einen grünen Krystallbrei, welcher auf porosem Porcellan getrocknet und aus möglichst wenig lauwarmem Wasser umkrystallisirt wird. — Bildet beim langsamen Krystallisiren aus der wässrigen Lösung kleine schön smaragdgrüne rhombische Tafeln. Löst sich sehr leicht in Wasser; die tiefgrüne Lösung scheidet beim Kochen schwarzes Kupferoxyd aus und wird farblos; durch einen grofsen Ueberschuss von Kali wird sie dunkelblau. Löst sich nicht in Weingeist und Aether. — Verliert schon unter 100° im trocknen Luftstrom 14,84 Proc. Wasser (4 At.; Berechnung 14,82 Proc.). Piria.

			Piria.
14 C	84	34,57	
8 H	8	3,29	
K	39,2	16,13	16,14
Cu	31,8	13,09	13,20
10 O	80	32,92	
$C^{14}H^4KCuO^6 + 4Aq$	243,0	100,00	

Salicylsaurer Kupferoxyd-Baryt. — Die Lösung des salicylsauren Kupferoxyd-Kali gibt mit Chlorbaryumlösung nach kurzer Zeit einen zeisiggrünen krystallischen Niederschlag. Unlöslich in Wasser. Verliert zwischen 35 und 100° 12,94 Proc. Wasser (4 At.; Berechnung 13,21). Piria.

	Bei 100°.		Piria.
14 C	84	35,51	35,48
4 H	4	1,69	1,90
Ba	68,8	29,09	28,71
Cu	31,8	13,41	13,64
6 O	48	20,30	20,27
$C^{14}H^4BaCuO^6$	236,6	100,00	100,00

Salicylsaures Silberoxyd. — Man fällt salpetersaures Silberoxyd durch salicylsaures Ammoniak, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser und löst in kochendem (wobei er sich etwas schwärzt, Ettling); beim Erkalten krystallisiren durchsichtige sehr glänzende Nadeln. Cahours, Ettling. Um reines Salz zu erhalten, übersättigt Ettling die Salicylsäure mit Kalkwasser, leitet Kohlensäure hindurch, erwärmt, filtrirt und erwärmt das Filtrat mit salpetersaurem Silberoxyd, wäscht den Niederschlag im Dunkeln mit kaltem Wasser und trocknet bei 100°.

			Piria.	Delalande.	Cahours.	Ettling.
AgO	116,1	47,37	46,57	46,80	46,80	47,68
14 C	84	34,27	34,35	34,50	34,24	34,04
5 H	5	2,04	2,09	2,25	2,11	2,18
5 O	40	16,32	16,43	16,45	16,85	16,10
$C^{14}H^5AgO^6$	245,1	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Säure löst sich ziemlich leicht in *Holzgeist,* besonders in der Wärme, leicht in *Weingeist,* reichlich in *Aether*, besonders in der Wärme. Sie löst sich kaum in kaltem *Terpenthinöl,* in 5 Th. kochendem, die Lösung erstarrt beim Erkalten. Cahours.

Salicylformester s. VI S. 202.

Methylsalicylsäure.

$$C^{16}H^8O^6 = C^2H^3O,C^{14}H^5O^5.$$

Cahours (1843). *Compt. rend.* 16, 853; *N. J. Pharm* 3, 364. — *N. Ann Chim. Phys.* 10, 327; 27, 5. — *Compt. rend.* 39, 255; *Pharm. Centr.* 1843, 698; 1844, 434; 1854, 658.

Procter. *N. J. Pharm.* 3, 275; *J. pr. Chem.* 29, 467; *Ann. Pharm.* 48, 66; *Pharm. Centr.* 1843, 699.

Gerhardt. *Compt. rend.* 38, 32; *Ann. Pharm.* 89, 362; *J. pr. Chem.* 61, 89. *Traité* 3, 327; *Pharm. Centr.* 1854, 129.

Gaultheriasäure, *Methylspiroylsäure*, *Hydratede methyl-salicyle*, *Salicylformester*.

Findet sich im Kraut der *Gaultheria procumbens* (New-Jersey) und bildet $^9/_{10}$ des daraus durch Destillation mit Wasser erhaltenen flüchtigen Oels (Wintergrünöl). Cahours.

Darstellung. 1. Das durch Destillation des Krautes von *Gaultheria procumbens* mit Wasser erhaltene flüchtige Oel oder das käufliche Wintergrünöl wird rectificirt und das bei 222° Uebergehende aufgesammelt. Das Oel fängt bei 200° an zu kochen, der Siedpunct steigt aber rasch auf 222°; das zuerst Uebergehende hält ein leichtes Oel von der Zusammensetzung des Terpenthinöls. PROCTER, CAHOURS. — 2. Man destillirt 2 Th. krystallisirte Salicylsäure mit 2 Th. wasserfreiem Holzgeist nnd 1 Th. Vitriolöl. CAHOURS. — 3. Man fügt allmälig absoluten Alkohol zu Chlorsalicyl; wenn die erste Einwirkung, welche unter starker Wärmeentwichlung und Entwicklung von Salzsäure eintritt, aufgehört hat, wird das Product destillirt und das bei 222° Uebergehende aufgesammelt. GERHARDT.

Eigenschaften. Farbloses Oel. Das käufliche Oel der Gaultheria ist röthlichgelb, wird durch Rectificiren gelblich oder farblos. PROCTER. Von angenehmem, sehr durchdringenden Geruch und süfs gewürzhaftem frischen Geschmack. Spec. Gew. 1,18 bei 10°. Siedet constant bei 222°. Dampfdichte 5,42. CAHOURS.

			CAHOURS.				Dampf-
			a.	b.		Maafs.	Dichte.
16 C	96	63,15	63,13	63,03	C-Dampf	16	6,6560
8 H	8	5,26	5,43	5,37	H-Gas	8	0,5544
6 O	48	31,59	31,44	31,60	O-Gas	3	3,3279
$C^{16}H^8O^6$	152	100,00	100,00	100,00	Säure-Dampf	2	10,5383
						1	5,2691

a wurde nach 1, b nach 2 dargestellt. — Isomer mit Anissäure.

Zersetzungen. 1. Beim Mischen mit concentrirter Salpetersäure entsteht, wenn nicht abgekühlt wird, heftiges Spritzen. Beim Abkühlen bildet sich Methylnitrosalicylsäure. CAHOURS. Wird durch rauchende *Salpetersäure* in Methylnitrosalicylsäure, durch ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Vitriolöl in Methylbinitrosalicylsäure und bei langer Einwirkung in Methyltrinitrosalicylsäure umgewandelt. CAHOURS. — 2. *Brom* tropfenweise zu Methylsalicylsäure gesetzt, bewirkt bedeutende Temperaturerhöhung und Entwicklung von Hydrobrom; die beim Erkalten erstarrende Masse hält wechselnde Mengen von Methylbromsalicylsäure und Methylbibromsalicylsäure, je nach den angewandten Mengen des Broms. Ebenso verhält sich *Chlor;* mehr wie 2 At. Wasserstoff werden selbst im Sonnenlicht nicht substituirt. PROCTER, CAHOURS. — 3. *Fünffach-Chlorphosphor* wirkt heftig ein und bildet Chlorsalicyl, Chlorformester und Chlorphosphorsäure. $C^{16}H^8O^6 + PCl^5 = C^{14}ClH^5O^4 + C^2H^2,ClH + PCl^3O^2$). GERHARDT (*Traité* 3, 343) nimmt an, dass hierbei *Phosphate de salicyle* entsteht ($4\,C^{16}H^8O^6 + PCl^5 = 4\,C^2H^3Cl + C^{14}ClH^5O^4 + P3(C^{14}H^5O^4)O^8$), wodurch erklärt werden soll, dass nur wenig Chlorphosphorsäure gebildet wird und dass nach der Behandlung des erhaltenen Chlorsalicyls mit Weingeist beim Abdestilliren des entstandenen Salicylvinesters ein bedeutender Rückstand bleibt. — 4. *Chlorsuccinyl, Chlorbenzoyl* und *Chlorcuminyl* bilden mit Salicylformester Methylsalicylsuccinat, -Benzoat, -Cuminat und Salzsäure (z. B. $C^{14}(C^2H^3)H^5O^6 + C^{14}H^5ClO^2 = C^{14}(C^2H^3)(C^{14}H^5O^2)H^4O^6 + ClH.$) GERHARDT. — 5. Durch *Kalilauge* wird die Methylsalicylsäure in der Kälte nach einigen Stunden, beim Erwärmen sogleich in Salicylsäure und Holzgeist zerlegt. PROCTER, CAHOURS. — 6. Gibt beim Erhitzen mit wasserfreiem Baryt

kohlensauren Baryt und Anisol. — 7. Bildet mit gasförmigem oder weingeistigen *Ammoniak* Salicylamid und Holzgeist ($C^{16}H^8O^6 = C^{14}NH^7O^4 + C^2H^4O^2$). — 8. Lässt man in auf 60 bis 30° erhitzten Methylsalicylsäure Stücke von *Kalium* fallen, so steigt die Temperatur und es entwickelt sich ein Gas. Nach Zusatz einer gröfsern Menge Kalium erstarrt die Masse, selbst wenn man sie bei 105° erhält. Bald darauf tritt Entzündung ein und es bleibt ein schwarzer Rückstand. Bei einem Versuche entstand salicylige Säure. CAHOURS.

Verbindungen. Löst sich wenig in *Wasser*, ertheilt ihm jedoch Geruch und Geschmack; die Lösung wird durch Eisenoxydsalze violett gefärbt.

Löst *Iod* mit brauner Farbe ohne Zersetzung.

Die Methylsalicylsäure bildet mit *Salzbasen* Verbindungen, in welchen 1 At. Wasserstoff durch ein Metall vertreten ist. Bevor durch PIRIA die zweibasische Natur der Salicylsäure erwiesen war, nahm GERHARDT an, der Salicylformester wie die übrigen Ester der Salicylsäure seien als Salicylsäure zu betrachten, in welchen 1 At. Wasserstoff durch ein Alkoholradical (C^2H^3,C^4H^5...) vertreten ist; dieses Wasserstoffatom sei aber ein anderes, als dasjenige, welches in den salicylsauren Salzen durch ein Metall (oder in den Estern der übrigen Säuren durch ein Alkoholradical) vertreten wird, und folglich könne die Stelle des letztern nun noch von einem Metall (oder einem Säureradical) eingenommen werden.

Methylsalicylsaures Kali. — Mit starker Kalilauge bildet Methylsalicylsäure eine krystallisch gestehende Masse. Schüttelt man Kohlensäure-freie Kalilauge von 45°, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, mit überschüssiger Methylsalicylsäure, so fällt die Verbindung in perlglänzenden Schuppen nieder, die mit möglichst wenig kaltem Wasser gewaschen, zwischen Fliefspapier gepresst und in absolutem Weingeist gelöst werden, wobei etwas kohlensaures Kali zurückbleibt; die Lösung wird im Vacuum verdunsten gelassen. — Aufserordentlich feine, stark glänzende, weifse, dem Amianth ähnliche Nadeln, CAHOURS, 6seitige Tafeln, PROCTER.

			CAHOURS.
KO	47,2	24,82	24,95
16 C	96	50,47	49,07
7 H	7	3,68	3,77
5 O	40	21,03	22,21
$C^{16}H^7KO^6$	190,2	100,00	100,00

Die Verbindung soll nach CAHOURS noch Wasser enthalten, das sich nicht abscheiden lässt und $C^{16}H^7KO^6 + \frac{1}{2}Aq$ sein, welches 24,24 Proc. KO, 49,31 Proc. C und 3,85 Proc. H verlangt.

Löst sich reichlich in Wasser.

Beim Erhitzen in feuchtem Zustande verwandelt es sich in salicylsaures Kali. CAHOURS. Die Lösung färbt Eisenoxydsalze purpurn. PROCTER.

Löst sich sehr leicht in *Weingeist* und *Aether*. PROCTER.

Methylsalicylsaures Natron. — Verhält sich wie die Kaliumverbindung. Ist weniger leicht in Wasser, Weingeist und Aether löslich. CAHOURS, PROCTER.

Methylsalicylsaurer Baryt. — Fügt man zu heifsem Barytwasser tropfenweise Methylsalicylsäure, so scheiden sich krystallische Flocken ab, die beim Erkalten sich vermehren; zuletzt bilden sich

weifse Krystallschuppen. Diese werden auf dem Filter erst mit Wasser, dann mit Weingeist gewaschen und im Vacuum getrocknet. CAHOURS.

			CAHOURS.
BaO	76,6	33,51	34,47
16 C	96	41,99	41,98
8 H	8	3,50	3,45
6 O	48	21,00	20,10
$C^{16}H^{7}BaO^{6}$ + Aq	228,6	100,00	100,00

Zerfällt bei der trocknen Destillation völlig in kohlensauren Baryt und Anisol [und freie Kohlensäure? ($C^{16}H^{8}BaO^{6} + HO = C^{14}H^{8}O^{2} + CaO,CO^{2} + CO^{2}$.) Diese Zersetzung spricht für die von CAHOURS aufgestellte Formel, während man nach der Barytbestimmung annehmen könnte, dass die Verbindung wasserfrei sei (Ber. 34,88 Proc. BaO). Vielleicht war der untersuchten Probe wenig kohlensaurer Baryt beigemengt. L.]

Das Kalisalz fällt die Zink-, Blei-, Kupfer- und Quecksilber-Salze. PROCTER, CAHOURS.

Verbindungen, in welchen der in der Methylsalicylsäure durch Metalle vertretbare Wasserstoff durch Methyl, Aethyl oder Amyl vertreten ist, erhält man, wenn methylsalicylsaures Kali mit Iodmethyl, Iodäthyl oder Iodamyl in zugeschmolzenen Röhren erhitzt wird. Die Methylverbindung (Salicylformester = $2C^{2}H^{3}O,C^{14}H^{4}O^{4}$) siedet bei 248°, die Aethylverbindung (= $C^{2}H^{3}O,C^{4}H^{5}O,C^{14}H^{4}O^{4}$) bei 262°, die Amylverbindung über 300°. Sie können krystallisirt erhalten werden. CAHOURS (*Compt. rend.* 39, 256).

Die Methylsalicylsäure mischt sich mit Weingeist, Aether, Terpenthinöl und Citronenöl in jedem Verhältniss.

Bernsteinsaure Methylsalicylsäure (*Succinate de methylosalicyle*). $C^{40}H^{18}O^{16} = 2C^{16}H^{7}O^{5},C^{8}H^{4}O^{6}$. — Man erwärmt gelinde Chlorsuccinyl (VI, 125) mit ungefähr 2 Th. Methylsalicylsäure, so lange sich Salzsäure entwickelt, digerirt die erhaltene braune Masse mit Kalilauge und lässt aus kochendem Weingeist krystallisiren. Beim Erkalten scheiden sich grofse rectanguläre Blätter ab, welche aus leicht zu trennenden Fasern zusammengesetzt sind. Wenig löslich in Aether. GERHARDT. Ist nach GERHARDT als ein Complex von 2 At. Salicylsäure zu betrachten, worin 2 At. Wasserstoff durch Methyl und 2 At. Wasserstoff durch 1 At. Succinyl substituirt sind. $C^{28}H^{8}(C^{2}H^{3})^{2}(C^{8}H^{4}O^{4})O^{12}$.

Benzoesaure Methylsalicylsäure (*Benzoate de methylosalicyle*). $C^{30}H^{12}O^{8} = C^{16}H^{7}O^{5},C^{14}H^{5}O^{3}$ oder nach GERHARDT $C^{14}(C^{2}H^{3})(C^{14}H^{5}O^{2})H^{4}O^{6}$. — Man erhitzt gleiche Theile Salicylformester und Chlorbenzoyl, so lange sich noch Salzsäure entwickelt, wäscht das zähe, allmälig krystallisch werdende Product mit Kalilauge und lässt aus Weingeist oder Aether krystallisiren. — Prächtige glänzende, schief rhombische Säulen. Unveränderlich in kochendem Wasser. Wird beim Erhitzen mit Aetzkali lebhaft angegriffen, indem ein aromatischer Geruch auftritt; aus der wässrigen Lösung des Rückstandes wird durch Salzsäure Salicylsäure gefällt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether. GERHARDT.

Aethylsalicylsäure.

$C^{18}H^{10}O^{6} = C^{4}H^{5}O,C^{14}H^{5}O^{5}$.

CAHOURS (1844). *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 360. — *Compt. rend.* 28, 586; *J. pr. Chem.* 47, 417. — *N. Ann. Chim. Phys.* 27, 463; *Ann. Pharm.* 74, 314; *J. pr. Chem.* 49, 283; *Compt. rend.* — 39, 256.
G. BALY. *Chem. soc.* 2, 28; *Ann. Pharm.* 70, 269; *J. pr. Chem.* 47, 419; *Pharm. Centr.* 1849, 715.
GERHARDT. *Compt. rend.* 38. 32; *Ann. Pharm.* 89, 362; *J. pr. Chem.* 61, 89; *Pharm. Centr.* 1854, 129. — *Traité* 3, 326.

Salicylvinester.

Darstellung. Man destillirt 4 Th. Weingeist mit 3 Th. krystallisirter Salicylsäure und 2 Th. Vitriolöl; zuerst geht fast nur Weingeist über, dann ein Gemisch von Weingeist und Ester, zuletzt wenig Weingeist und viel Ester. Man unterbricht die Destillation, wenn schweflige Säure sich zu entwickeln anfängt, schüttelt das Destillat mit Wasser, welches wenig Ammoniak hält, wäscht darauf mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium und rectificirt durch zweimaliges Destilliren. CAHOURS, BALY. — 2. Man fügt tropfenweise absoluten Weingeist zu Chlorsalicyl, das Gemisch erhitzt sich und stöfst reichlich Salzsäuredämpfe aus, wenn die Einwirkung nachlässt, destillirt man und sammelt das gegen 225° Uebergehende. GERHARDT.

Eigenschaften. Farbloses Oel, schwerer als Wasser. CAHOURS. Spec. Gew. = 1,097 BALY, 1,1843 bei 20° DELFFS. Siedet bei 225° CAHOURS, bei 221° bei 28″ 1,3‴ Luftdruck DELFFS, bei 229,5° BALY. Riecht angenehm, dem Formester ähnlich. CAHOURS.

			CAHOURS.
18 C	108	65,06	64,78
10 H	10	6,03	6,10
6 O	48	28,91	29,12
$C^{18}H^{10}O^{6}$	166	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Wird von *Chlor* und *Brom* lebhaft angegriffen unter Bildung von Substitutionsproducten. CAHOURS. — 2. Wird durch tropfenweises Zusetzen von rauchender *Salpetersäure* unter Erhitzen roth gefärbt und aufgelöst; bei Zusatz von Wasser fällt Aethylnitrosalicylsäure als ein Oel nieder, das nach einiger Zeit zu einer gelblichen Masse erstarrt. Beim Kochen mit überschüssiger Salpetersäure entsteht Pikrinsäure. CAHOURS. — 3. Zerfällt beim Erwärmen mit wässrigen *Alkalien* in Salicylsäure und Weingeist. — 4. Beim Zusammenbringen mit wasserfreiem Baryt findet Wärmeentwicklung statt und bei der Destillation geht Phaenaethol über. BALY, CAHOURS. — 5. Mit Aetzammoniak in einem verschlossenen Gefäfse zusammengestellt, verschwindet die Aethylsalicylsäure nach einiger Zeit und bildet eine braune Flüssigkeit, welche Weingeist und Salicylamid hält. CAHOURS. — 6. Fünffach-Chlorphosphor und Chlorbenzoyl wirken auf die Aethylsalicylsäure wie auf die Methylsalicylsäure.. GERHARDT.

Verbindungen. Bildet mit Basen ähnliche Verbindungen wie die Methylsalicylsäure. Die Kalium- und Natrium-Verbindungen sind krystallisirbar, in Wasser löslich, völlig den Verbindungen des Formesters ähnlich. Baryt gibt eine krystallische, in Wasser wenig lösliche Verbindung. CAHOURS.

Beim Erhitzen von Aethylsalicylsäure mit Iodmethyl, Iodäthyl oder Iodamyl im zugeschmolzenen Rohr erhält man Verbindungen, in welchen die in Aethylsalicylsäure durch Metalle vertretbare Wasserstoff durch Methyl, Aethyl oder Amyl vetreten ist. CAHOURS.

Benzoesaure Aethylsalicylsäure (*Benzoate d'éthyl-salicyle*). $C^{32}H^{14}O^6 = C^{18}H^9O^5,C^{14}H^5O^3$ oder nach GERHARDT $C^{14}.C^4H^5.C^{14}H^5O^2.O^6$. — Man erwärmt Aethylsalicylsäure mit Chlorbenzoyl, so lange sich Salzsäure entwickelt. Die beim Erkalten krystallisirende Masse scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung als Oel ab, das allmälig fest wird, indem sich darin kleine, aus kleinen Nadeln bestehende Krystallwarzen ausscheiden. Leicht löslich in Weingeist und Aether. GERHARDT.

Amylsalicylsäure.

$$C^{24}H^{16}O^6 = C^{10}H^{11}O,C^{14}H^5O^5.$$

DRION. *Compt. rend.* 38, 123; *Ann. Pharm.* 92, 513; *J. pr. Chem.* 62, 480.

Bildung. Nur beim Einwirken von Chlorsalicyl auf Fuselöl. DRION. Vergl. SCHLIEPER (*Ann. Pharm.* 59, 26).

Darstellung. Wie die der Methyl- und Aethylsalicylsäure mittels Chlorsalicyl. Man darf dabei nur geringe Mengen verwenden, weil sonst die Einwirkung zu heftig wird und viel Carbolsäure entsteht. DRION.

Eigenschaften. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Schwerer als Wasser. Siedet bei 270°. Von angenehmem Geruch.

Gibt beim Kochen mit Kalilauge Mylalkohol und salicylsaures Kali.

Löst sich nicht in Wasser. Gibt mit kalter Kalilauge amylsalicylsaures Kali. DRION.

Entwickelt beim Erwärmen mit Chlorbenzoyl Salzsäure und gibt einen in Nadeln krystallisirenden Körper (benzoesaure Amylsalicylsäure?), GERHARDT, eine klebrige Masse, welche schwer fest wird. DRION.

Nachtrag zur Funereihe (Band V, S. 638). *)

Anisol.

$$C^{14}H^8O^2 = C^2H^3O,C^{12}H^5O.$$

CAHOURS (1841). *N. Ann. Chim. Phys.* 2, 296; *Ann. Pharm.* 41, 69; *J. pr. Chem.* 24, 352; *Pharm. Centr.* 1841, 682. — *Compt. rend.* 15, 804. — *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 354; 27, 440; *Ann. Pharm.* 74, 298; *Pharm. Centr.* 1844, 435. — *Compt. rend.* 32, 60; *Ann. Pharm.* 78, 125.
LAURENT. *Rev. scient.* 11, 258; *Compt. rend.* 15, 953.

Dracol, *Phénate de methyle.* [*Carbolformester.*]

Bildung und Darstellung. 1. Man erhitzt carbolsaures Kali mit Iodformafer im zugeschmolzenen Glasrohr auf 100 bis 120°. Die Zersetzung erfolgt schnell. ($C^{12}H^5KO^2 + C^2H^3J = C^2H^3O,C^{12}H^5O + KJ$).) Oder man destillirt carbolsaures Kali mit methylschwefelsaurem Kali. —

*) Es sei gestattet, hier die Beschreibung der Zersetzungsproducte der sauren Salicylsäure-Ester durch Baryt einzuschalten, die unter den Verbindungen der Funereihe im 5ten Bande hätten abgehandelt werden müssen.

2. Man unterwirft methylsalicylsauren Baryt der trocknen Destillation (VI, 202). Oder man tröpfelt Salicylformester langsam auf sehr überschüssigen fein gepulverten wasserfreien Baryt, wobei bedeutende Erhitzung erfolgt, und destillirt; das übergehende Oel wird wiederholt mit kalihaltigem Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. — 3. Man destillirt Anissäure mit überschüssigem Baryt. ($C^{16}H^8O^6 = C^{14}H^8O^2 + 2CO^2$.)

Eigenschaften. Farblose, wasserhelle, sehr dünne Flüssigkeit von angenehm gewürzhaftem Geruch. Spec. Gew. = 0,991 bei 15°. Kocht bei 152°.

			CAHOURS.
14 C	84	77,77	77,58
8 H	8	7,40	7,59
2 O	16	14,83	14,83
$C^{14}H^8O^2$	108	100,00	100,00

Isomer mit Benzalkohol.

Zersetzungen. 1. Wird von rauchender *Salpetersäure* heftig angegriffen, bei guter Abkühlung entsteht Nitranisol, bei kurzem Kochen Binitranisol. Beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure entsteht Trinitranisol. CAHOURS, LAURENT. Aufserdem bildet sich oft Chrysanissäure. CAHOURS. — 2. Gibt mit *Brom* zwei krystallische Producte, Bromanisol, $C^{14}BrH^7O^2$, und Bibromanisol, ersteres ist schwer zu reinigen. *Chlor* verhält sich ähnlich. — 3. Gibt mit Vitriolöl Anisolschwefelsäure, löst sich in rauchender Schwefelsäure unter Wärmeentwicklung mit lebhaft rother Farbe, aus der Lösung scheidet sich auf Zusatz von Wasser Sulfanisolid aus, während sich Anisolschwefelsäure löst; auch mit dem Dampfe der wasserfreien Schwsefeläure entsteht Sulfanisolid und Anisolschwefelsäure.

Wird durch Destilliren über wasserfreie Phosphorsäure nicht verändert.

Löst sich nicht in Wasser.

Löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

Anisolschwefelsäure.

CAHOURS (1844). *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 354; 27, 460; *Ann. Pharm.* 74, 311; *J. pr. Chem.* 49, 280.

Acide sulfanisolique.

Bildet sich beim Auflösen von Anisol in Vitriolöl oder zugleich mit Sulfanisolid beim Behandeln mit rauchender oder wasserfreier Schwefelsäure. In Wasser löslich, krystallisirt in Nadeln.

Bildet in Wasser lösliche Salze; das Barytsalz krystallisrt in weifsen stark glänzenden Schuppen und ist nach dem Trocknen $C^{14}H^8O^2,BaO,2SO^3$.

Sulfanisolid.

$$C^{14}H^7SO^4 = C^{14}H^7(SO^2)O^2.$$

CAHOURS (1844). *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 354; 27, 460; *Ann. Pharm.* 74, 31; *J. pr. Chem* 49, 280.

Bildung. Beim Einwirken von wasserfreier Schwefelsäure auf Anisol.

Darstellung. Leitet man auf Anisol unter Abkühlung die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure und versetzt die dick gewordene Flüssigkeit mit Wasser, so scheidet sich unverändertes Anisol und eine feste Masse aus, während sich Anisolschwefelsäure löst. Das Anisol wird abgehoben, die feste Masse abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, in Weingeist gelöst und die Lösung verdunsten gelassen.

Eigenschaften. Zarte silberglänzende Nadeln. Schmilzt bei vorsichtigem Erwärmen und sublimirt bei starkem Erhitzen.

			CAHOURS.
14 C	84	60,43	60,23
7 H	7	5,03	5,16
S	16	11,51	
4 O	32	23,03	
$C^{14}H^{7}SO^{4}$	139	100,00	

Löst sich in Vitriolöl unter Bildung von Anisolschwefelsäure. Unlöslich in Wasser.

Löst sich leicht in *Weingeist* und in *Aether*, daraus beim Verdunsten in Säulen anschiefsend.

Bromanisol.

$$C^{14}BrH^{7}O^{2} = C^{2}H^{3}O,C^{12}BrH^{4}O.$$

CAHOURS (1844). *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 356; 14, 496. — *Ann. Pharm.* 52, 330.

Anisole monobromé. [Bromcarbolformester.]

Bildet sich beim Behandeln von Anisol mit Brom, lässt sich aber auf diese Weise nicht hinreichend rein erhalten. Geht bei der Destillation von bromanissaurem Kali oder von Bromanissäure mit Baryt als Oel über.

			CAHOURS.
14 C	84	48,73	49,16
7 H	7	3,55	3,69
Br	80	39,59	39,15
2 O	16	8,13	8,05
$C^{14}BrH^{7}O^{2}$	187	100,00	100,00

Bibromanisol.

$$C^{14}Br^{2}H^{6}O^{2} = C^{2}H^{3}O,C^{14}Br^{2}H^{3}O.$$

CAHOURS (1844). *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 356; *Ann. Pharm.* 52, 330.

Anisole bibromé. [Bibromcarbolformester.]

Entsteht beim Einwirken von Brom auf Anisol zugleich mit Bromanisol und krystallisirt aus der Lösung in kochendem Weingeist beim Erkalten in stark glänzenden Krystallblättchen. Schmilzt bei 54°. Verdampft ohne Rückstand und setzt sich an dem kälteren Theil der Retorte in sehr glänzenden netten Tafeln an.

			CAHOURS.
14 C	84	31,58	31,73
6 H	6	2,26	2,34
2 Br	160	60,15	59,93
2 O	16	6,01	6,00
$C^{14}Br^{2}H^{6}O^{2}$	266	100,00	100,00

Nitranisol.

$$C^{14}NH^{7}O^{6} = C^{2}H^{3}O,C^{12}XH^{4}O.$$

CAHOURS (1849). *Compt. rend.* 28, 381. — *N. Ann. Chim. Phys.* 27, 441; *Ann. Pharm.* 74, 299; *J. pr. Chem.* 49, 263; *Pharm. Centr.* 1849, 308.

Anisole mononitrique. [Nitrocarbolformester.]

Bildung und Darstellung. Fügt man zu Anisol nach und nach rauchende Salpetersäure unter beständigem guten Abkühlen, so bildet sich eine schwarzblaue ölige dicke Flüssigkeit. Diese wird wiederholt mit schwach alkalischem Wasser gewaschen, durch Chlorcalcium entwässert und destillirt. Hierbei geht zuerst unverändertes Anisol über; wenn der Siedpunct auf 260° gestiegen ist, wird die Vorlage gewechselt.

Eigenschaften. Bernsteingelbes Oel. Schwerer als Wasser. Siedet zwischen 262 und 264°. Riecht gewürzhaft, etwas nach bittern Mandeln.

			CAHOURS.
14 C	84	54,91	55,19
N	14	9,15	9,29
7 H	7	4,57	4,84
6 O	48	31,37	30,68
$C^{14}NH^{7}O^{6}$	153	100,00	100,00

Wird durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure zuerst in Bi-, dann in Tri-Nitranisol verwandelt. — Wird durch weingeistiges Hydrothionammoniak schnell zersetzt, indem unter Ausscheidung von Schwefel Anisidin entsteht. ($C^{14}NH^{7}O^{6} + 6HS = C^{14}NH^{9}O^{2} + 4HO + 6S$.) Wird durch weingeistiges Kali auch in der Hitze nicht zersetzt.

Löst sich in Vitriolöl und wird durch Wasser unverändert wieder abgeschieden.

Binitranisol.

$$C^{14}N^{2}H^{6}O^{10} = C^{2}H^{3}O,C^{12}X^{2}H^{3}O.$$

CAHOURS (1844). *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 356. — *Compt. rend.* 27, 486; *N. Ann. Chim. Phys.* 25, 21; *J. pr. Chem.* 46, 333; *Ann. Pharm.* 69, 236. — *N. Ann. Chim. Phys.* 27, 441; *Ann. Pharm.* 74, 299; *J. pr. Chem.* 49, 263; *Pharm. Centr.* 1844, 436; 1849, 165, 308.

Anisole binitrique. [Binitrocarbolformester.]

Bildung. 1. Bei kurzem Kochen von Anisol mit rauchender Salpetersäure. — 2. Bei längerem Kochen von Anissäure mit rauchender Salpetersäure. ($C^{16}H^{8}O^{6} + 2NO^{5} = C^{14}N^{2}H^{6}O^{10} + 2CO^{2} + 2HO$.)

Darstellung. 1. Man kocht Anisol einige Minuten mit rauchender Salpetersäure; die Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von Wasser ein schweres Oel aus, welches zu einer butterartigen Masse erstarrt, die mit kochendem Weingeist eine prächtig chromgrüne Lösung gibt, aus welcher beim Erkalten völlig farblose Nadeln anschiefsen. — 2. Man erhitzt eine Lösung von Anissäure in Salpeterschwefelsäure $^1/_2$ Stunde lang zum Kochen; es entwickelt sich Kohlensäure und man erhält [durch Fällen mit Wasser? GM.] ein Gemenge von Pikrinsäure und Binitranisol, woraus durch Kali die Pikrinsäure ausgezogen wird.

Eigenschaften. Lange blassgelbe Nadeln. Schmilzt bei 85 bis 86°. Sublimirt beim Erhitzen in feinen Nadeln.

			Cahours. a.	Cahours. b.
14 C	84	42,35	42,26	42,20
2 N	28	14,14	14,21	14,24
6 H	6	3,02	3,16	3,02
10 O	80	40,49	40,37	40,54
$C^{14}N^2H^6O^{10}$	198	100,00	100,00	100,00

a war aus Anisol, b aus Anissäure dargestellt.

Zersetzt sich mit concentrirter Kalilauge nur bei anhaltendem Kochen.

Zerfällt mit weingeistigem Kali schnell in Binitrocarbolsäure und Holzgeist.

Gibt mit Hydrothionammoniak Nitranisidin.

Unlöslich in *Wasser*. Löst sich in kochendem *Weingeist* mit prächtig chromgrüner Farbe.

Trinitranisol.

$$C^{14}N^3H^5O^{14} = C^2H^3O,C^{12}X^3H^2,O.$$

Cahours (1848). *Compt. rend.* 27, 486. — *N. Ann. Chim. Phys.* 25, 23; *Ann. Pharm.* 69, 238; *J. pr. Chem.* 46, 336. — *N. Ann. Chim. Phys.* 27, 441; *Ann. Pharm.* 74, 299; *J. pr. Chem.* 49, 263; *Pharm. Centr.* 1849, 165, 308.

Bildung und Darstellung. 1. Man behandelt Anisol mit rauchender Salpeterschwefelsäure. — 2. Man erhitzt die farblose Lösung von 1 Th. Anissäure in 15 Th. eines Gemisches von gleichviel rauchender Salpetersäure und rauchendem Vitriolöl gelinde, bis Trübung eintritt. Es bilden sich zwei Schichten, von denen die ölige beim Erkalten erstarrt. Beim Verdünnen der sauren Flüssigkeit mit viel Wasser scheidet sich sogleich ein schweres Oel ab, welches beim Erkalten zur blassgelben Masse erstarrt; diese wird durch Kochen mit Wasser von allen Säuren befreit, in Aetherweingeist gelöst und die Lösung freiwillig verdunsten gelassen.

Eigenschaften. Sehr blassgelbe, stark glänzende Tafeln. Aus der Lösung in wasserfreiem Aether krystallisiren bei sehr langsamem Verdunsten kaum gelblich gefärbte rhomboidische Tafeln. Schmilzt bei 58 bis 60°. Sublimirt bei allmäligem Erhitzen unzersetzt.

			Cahours.
14 C	84	34,56	34,43
3 N	42	17,28	17,29
5 H	5	2,05	2,29
14 O	112	46,11	45,99
$C^{14}N^3H^5O^{14}$	263	100,00	100,00

Zersetzungen. Wird beim Kochen mit wässrigem Ammoniak oder verdünnter Kalilauge nicht verändert. Gibt beim Kochen mit mäfsig starker Kalilauge pikrinsaures Kali und Holzgeist. Beim Behandeln mit Hydrothionammoniak entsteht Binitranisidin unter Ausscheidung von Schwefel.

Unlöslich selbst in kochendem Wasser. Löst sich ohne Zersetzung in Vitriolöl und heifser Salpetersäure.

Löst sich ziemlich leicht in heifsem *Weingeist*, sich beim Erkalten gröfstentheils ausscheidend, leichter in einem Gemisch von gleichen Theilen Weingeist und Aether, leicht in *Aether*.

Anisidin.

$$C^{14}NH^{9}O^{2} = C^{14}AdH^{5}O^{2},H^{2}\,?$$

Cahours (1849). *Compt. rend.* 28, 382. — *N. Ann. Chim. Phys.* 27, 445; *Ann. Pharm.* 74, 300; *J. pr. Chem* 49, 265. — *Pharm. Centr.* 1849, 308.

Bildung (VI, 207).

Darstellung. Man löst Nitranisol in weingeistigem Hydrothionammoniak, dampft die Lösung auf $^1/_3$ oder $^1/_5$ ein, versetzt mit Salzsäure und etwas Wasser und filtrirt vom ausgeschiedenen Schwefel; das Filtrat gibt beim Abdampfen Nadeln von salzsaurem Anisidin, welche mit starker Kalilauge destillirt werden. Das übergehende Oel krystallisirt beim Erkalten.

			Cahours.
14 C	84	68,29	67,85
N	12	11,38	
9 H	9	7,32	7,15
2 O	16	13,01	
$C^{14}NH^{9}O^{2}$	121	100,00	

Bildet mit Salzsäure ein in feinen Nadeln krystallisirendes Salz. Mit Schwefelsäure und Salpetersäure krystallisirbare Salze.

Chlorplatin-salzsaures Anisidin bildet beim Erkalten einer Mischung von salzsaurem Anisidin, mit heifser concentrirter Chlorplatinlösung gelbe Nadeln.

Anisidin bildet mit Oxalsäure ein krystallisirbares Salz.

Nitranisidin.

$$C^{14}N^{2}H^{8}O^{6} = C^{14}AdXH^{4}O^{2},H^{2}.$$

Cahours (1849). *Compt. rend.* 28, 383. — *N. Ann. Chim. Phys.* 27, 445; *Ann. Pharm.* 74, 301; *J. pr. Chem.* 49, 266. — *Pharm. Centr.* 1849, 308.

Anisidine nitrique.

Bildung (VI, 208).

Darstellung. Man fügt zur weingeistigen Lösung von Binitranisol weingeistiges Zweifach-Hydrothionammoniak, dampft die Flüssigkeit gelinde auf $^1/_3$ ab, übersättigt mit Salzsäure, erhitzt zum Kochen, filtrirt vom ausgeschiedenen Schwefel und fällt durch überschüssiges Ammoniak, wäscht den röthlichen krystallischen Niederschlag mit Wasser, trocknet, löst ihn in kochendem Weingeist und lässt die Lösung langsam erkalten.

Eigenschaften. Stark glänzende granatrothe Nadeln; schmilzt beim Erwärmen und gesteht beim Erkalten zu einer aus strahlig vereinigten Nadeln bestehenden Masse. Bildet, behutsam über den Schmelzpunct erhitzt, Dämpfe, die sich zu gelben Nadeln verdichten.

			Cahours.
14 C	84	50,09	49,99
2 N	28	16,67	16,56
8 H	8	4,67	8,85
6 O	48	28,57	28,60
$C^{14}N^2H^8O^6$	168	100,00	100,00

Bildet mit Brom unter heftiger Einwirkung eine harzige Masse, die keine basischen Eigenschaften zeigt. — Entwickelt mit schwach erwärmter rauchender Salpetersäure viele rothe Dämpfe und gibt eine in Säuren unlösliche klebrige Masse, die durch Alkalien braunroth wird.

Wird von Chlorbenzoyl in der Kälte nicht verändert, bei allmäligem Erwärmen tritt heftige Einwirkung ein, indem Salzsäure entweicht und Benzonitranisidid entsteht. ($C^{14}N^2H^8O^6 + C^{14}H^5ClO^2 = C^{28}N^2H^{12}O^8 + ClH$.)

Löst sich nicht in kaltem Wasser, aber so reichlich in heifsem, dass die Lösung beim Erkalten erstarrt.

Die *Nitranisidinsalze* sind im reinen Zustande farblos.

Schwefelsaures Nitranisidin. — Man löst Nitranisidin in gelind erwärmtem, mit der 3fachen Menge Wasser verdünnten Vitriolöl (die Lösung der rohen Base ist schwarzbraun, die der gereinigten fast farblos): nach dem Abdampfen im Wasserbade erhält man beim Erkalten eine dunkelbraune Krystallmasse, welche zwischen Papier fast farblos wird. Wird im Vacuum umkrystallisirt. — Zarte, farblose, seidenglänzende, strahlig vereinigte Nadeln.

Leicht löslich in Wasser, besonders in Schwefelsäure-haltendem.

			Cahours.
14 C	84	38,71	38,77
2 N	28	12,90	12,63
9 H	9	4,14	4,26
7 O	56	25,80	
SO^3	40	18,45	
$C^{14}N^2H^8O^6,HO,SO^3$	217	100,00	

Hydrobrom-Nitranisidin. — Man löst Nitranisidin in der kochenden wässrigen Säure. Nach dem Reinigen farblose Nadeln $= C^{14}N^2H^8O^6,HBr$.

Salzsaures Nitranisidin. — Die Lösung von Nitranisidin in kochender Salzsäure gibt beim Erkalten bräunliche Nadeln, welche zwischen Papier gepresst und mehrmals umkrystallisirt, farblos werden. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser.

			Cahours.
14 C	84	41,07	40,89
2 N	28	13,69	13,56
9 H	9	4,40	4,47
6 O	48	23,48	
Cl	35,5	17,36	17,56
$C^{14}N^2H^8O^6,ClH$	204,5	100,00	

Salpetersaures Nitranisidin. — Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. mit dem gleichen Maafs Wasser verdünnt, wird in der Wärme mit Nitranisidin gesättigt; beim Erkalten krystallisirt das Salz fast vollständig in braunen Nadeln heraus. Diese werden zwischen Papier

ausgepresst, in kochendem, mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzten Wasser bis zur Sättigung gelöst und die Lösung langsam abgekühlt. — Grofse Nadeln, leicht in heifsem, fast gar nicht in kaltem Wasser löslich.

			Cahours.
14 C	84	36,37	36,43
3 N	42	18,19	18,05
9 H	9	3,89	2,82
12 O	96	41,56	
$C^{14}N^{2}H^{8}O^{6},HO,NO^{5}$	131	100,00	

Chlorplatin-salzsaures Nitranisidin. — Man mischt heifse concentrirte Lösung von Chlorplatin und salzsaurem Nitranisidin; beim Erkalten krystallisiren bräunlich pomeranzenfarbene Nadeln.

			Cahours.
14 C	84	22,45	22,34
2 N	28	7,48	
9 H	9	2,41	2,61
6 O	48	12,83	
Pt	98,7	26,34	26,25
3 Cl	106,5	28,46	
$C^{14}N^{2}H^{8}O^{6},HCl + PtCl$	374,2	100,00	

Das Nitranisidin löst sich reichlich in kochendem *Weingeist*, beim Erkalten gröfstentheils herauskrystallisirend.

Löst sich leicht in *Aether*, besonders in warmem, und krystallisirt daraus in langen pomeranzengelben Nadeln.

Binitranisidin.

$$C^{14}N^{3}H^{7}O^{10} = C^{14}AdX^{2}H^{3}O^{2},H^{2}.$$

Cahours. *N, Ann. Chim. Phys.* 27, 452; *Ann. Pharm.* 74, 306.

Anisidine binitrique.

Bildung (VI, 209).

Darstellung. Man digerirt Trinitranisol bei gelinder Wärme mit weingeistigem Hydrothionammoniak; die Flüssigkeit wird blutroth, dann dunkelbraun und erstarrt zuletzt. Wenn die Einwirkung aufhört, wird zum Kochen erhitzt und auf $^1/_3$ eingedampft, mit verdünnter Salzsäure übersättigt und kochend filtrirt; das klare bräunliche Filtrat mit Ammoniak neutralisirt, trübt sich und setzt dunkelrothe Flocken ab, die mit Wasser gewaschen und im Vacuum oder im Wasserbade getrocknet werden.

Eigenschaften. Krystallisirt aus der Lösung in heifsem Weingeist oder Aether in schwarzvioletten Nadeln. Bildet beim Fällen des salzsauren Salzes durch Ammoniak ein krystallisches bald rothes, bald violettrothes Pulver, je nach der Concentration der Flüssigkeit. Schmilzt bei gelinder Wärme und gesteht beim Erkalten zur schwarzvioletten, strahligen, dem Zinnober ähnlichen Masse.

			Cahours.
14 C	84	39,43	39,34
3 N	42	19,71	19,43
7 H	7	3,28	3,35
10 O	80	37,58	37,88
$C^{14}N^{3}H^{7}O^{10}$	213	100,00	100,00

Wird durch kochende rauchende Salpetersäure lebhaft zersetzt unter Bildung einer pomeranzengelben harzigen Masse, welche sich in Kali mit sehr sattbrauner Farbe löst.

Löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, etwas mehr in kochendem mit pomeranzengelber Farbe.

Bildet mit in Ueberschuss angewendeter Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure krystallisirbare Salze, welche durch Wasser unter Abscheidung der Base zersetzt werden.

Löst sich wenig in kaltem Weingeist, besser in kochendem.

Löst sich wenig in kochendem Aether.

Benzonitranisidid.

$$C^{28}N^2H^{12}O^8 = C^{14}(C^{14}N^2H^7O^6)H^5O^2.$$

Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 27, 456; *Ann. Pharm.* 74, 305; *J. pr. Chem.* 49, 271.

Benzanisidide nitrique, *Nitrobenzanisidid.*

Bildung (VI, 210).

Darstellung. Man erwärmt allmälig Nitranisidin mit Chlorbenzoyl und behandelt die nach dem Aufhören der Einwirkung erstarrte Masse wiederholt mit Wasser, Salzsäure und alkalischem Wasser, um Nitranisidin und Benzoesäure auszuziehen, und löst in kochendem Weingeist bis zur Sättigung; beim Erkalten krystallisirt die Verbindung fast vollständig heraus.

Hellbraune Nadeln, bei gelinder Wärme schmelzend, bei stärkerer Hitze verdampfend.

			Cahours.
28 C	168	61,76	61,54
2 N	42	10,29	10,09
12 H	12	4,41	4,57
8 O	64	23,54	23,80
$C^{28}N^2H^{12}O^8$	286	100,00	100,00

Unlöslich in Wasser.

Löst sich in gelinde erwärmtem Vitriolöl mit dunkelrothbrauner Farbe.

Löst sich kaum in kaltem Weingeist, reichlich in kochendem, beim Erkalten in Nadeln krystallisirend.

Löst sich nur wenig in kochendem Aether, beim Erkalten als Krystallpulver niederfallend.

Phänäthol.

$$C^{16}H^{10}O^2 = C^4H^5O,C^{12}H^5O.$$

Cahours. *Compt. rend.* 28, 586; *J. pr. Chem.* 47, 417. — *Ann. Chim. Phys.* 27, 463; *Ann. Pharm.* 74, 314; *J. pr. Chem.* 49, 283. — *Compt. rend.* 32, 60; *Ann. Pharm.* 78, 225; *Pharm. Centr.* 1849, 442, 715.

Baly. *Chem. soc. J.* 2, 28; *Ann. Pharm.* 70, 269; *J. pr. Chem.* 47, 419.

Phenetol, *Salithol.* [*Carbolvinester.*] — 1849 gleichzeitig von Cahours und Baly entdeckt.

Bildung und Darstellung. 1. Beim Erhitzen von carbolsaurem Kali mit Iodvinafer im zugeschmolzenen Glasrohr auf 100 bis 120° oder

beim Destilliren von carbolsaurem Kali mit weinschwefelsaurem Kali. CAHOURS. — 2. Beim Erbitzen von äthylsalicylsaurem Baryt oder von Aethylsalicylsäure mit Baryt. Man fügt tropfenweise Aethylsalicylsäure zu wasserfreiem Baryt, bis keine Einwirkung mehr stattfindet, destillirt das Product, wäscht das Destillat mit alkalischem Wasser, um etwas Carbolsäure zu entfernen, trocknet über Chlorcalcium und rectificirt.

Eigenschaften. Wasserhelles, sehr dünnes Oel, leichter als Wasser. Siedet bei 172° CAHOURS, bei 175° BALY. Riecht angenehm gewürzhaft.

			CAHOURS.	BALY.
16 C	96	78,68	78,60	78,50
10 H	10	8,18	8,25	8,47
2 O	18	13,14	13,15	13,03
$C^{16}H^{10}O^2$	124	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Wird von *Brom* heftig angegriffen unter Entwicklung von Salzsäuregas und Bildung eines Oels, welches nach einigen Tagen zu einer krystallischen Masse erhärtet, die aus der Lösung krystallisirt erhalten wird und aus verschiedenen Substitutionsproducten zu bestehen scheint. CAHOURS, BALY. Aehnlich verhält sich *Chlor*. — 2. Löst sich in rauchender *Salpetersäure* mit schön violetter Farbe, welche durch Erhitzen zerstört wird, indem Binitrophänäthol entsteht. BALY. Wird durch rauchende Salpetersäure heftig angegriffen; mit dem gleichen Maafs kalter rauchender Säure entsteht eine röthliche Flüssigkeit, aus welcher Wasser ein braunes Oel fällt, welches wohl Nitrophänäthol ist, aber keinen constanten Siedpunct hat; beim Kochen mit mehr Säure entsteht Binitrophänäthol. CAHOURS. — 3. Wird durch Kalilauge auch beim Kochen nicht zersetzt.

Löst sich ziemlich leicht in Wasser.

Löst sich in Vitriolöl unter Bildung einer gepaarten Säure, die mit Baryt ein krystallisirbares Salz gibt.

Mischt sich leicht mit *Weingeist* und *Aether*.

Binitrophänäthol.

$$C^{16}N^2H^8O^{10} = C^4H^5O,C^{12}X^2H^3O.$$

CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 27, 465; *Ann. Pharm.* 74, 315; *J. pr. Chem.* 49, 284.

BALY. *Chem. soc. J.* 2, 28; *Ann. Pharm.* 70, 269; *J. pr. Chem.* 47, 419.

Dinitrosalithol. [Binitrocarbolvinester.]

Man versetzt Phänäthol allmälig mit dem gleichen Maafs rauchender Salpetersäure und erhitzt einige Zeit zum Kochen, wobei die dunkelbraungelbe Flüssigkeit allmälig heller wird; Wasser fällt alsdann ein gelbes Oel, welches bald butterartig wird und zuletzt ganz erstarrt. Dieses wird wiederholt mit Wasser gewaschen, zwischen Papier gepresst, in kochendem Weingeist gelöst und erkalten gelassen. CAHOURS, BALY.

Gelbe Nadeln, dem Binitranisol sehr ähnlich. Lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen in kleinen Mengen unzersetzt sublimiren. CAHOURS, BALY.

			Cahours.	Baly.
16 C	96	45,28	44,71	43,40
2 N	28	13,21	13,03	
8 H	8	3,77	4,03	3,77
10 O	80	37,74	38,23	
$C^{16}NH^9O^6$	212	100,00	100,00	

Scheint Trinitrophänäthol beigemengt zu halten. Baly. Wird durch Kochen mit überschüssiger rauchender Salpetersäure, wie es scheint, in Trinitrophänäthol verwandelt. Cahours.

Gibt mit Hydrothionammoniak Nitrophänitidin.

Nitrophänitidin.

$$C^{16}N^2H^{10}O^6 = C^{16}NXH^{10}O^2.$$

Cahours.

Leitet man durch die weingeistige Lösung von Binitrophänäthol zugleich Hydrothion und Ammoniak, so scheidet sich Schwefel aus und im Weingeist bleibt das Nitrophänitidin gelöst.

Krystallisirt in braunen, dem Nitranisidin ähnlichen Nadeln.

			Cahours.
16 C	96	52,74	52,60
2 N	28	15,39	
10 H	10	5,49	5,41
6 O	48	26,38	
$C^{16}N^2H^{10}O^6$	182	100,00	

Bildet mit Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure krystallisirbare Salze.

Wirkt beim Erwärmen heftig auf Chlorbenzoyl und erzeugt einen in Weingeist kaum löslichen Körper, der beim Erkalten daraus in kleinen Nadeln anschiefst.

Phänamylol.

$$C^{22}H^{16}O^2 = C^{10}H^{11}O,C^{12}H^5O.$$

Cahours. *Compt. rend.* 32, 61; *Ann. Parm.* 78, 227; *Pharm. Centr.* 1851, 166.

[Carbolmylester]

Man erhitzt carbolsaures Kali mit Iodmylafer im zugeschmolzenen Glasrohr auf 100 bis 120°.

Wasserhelles Oel, leichter als Wasser. Siedet zwischen 224 und 225°. Riecht angenehm gewürzhaft.

Wird von Salpetersäure heftig angegriffen und in ein schweres Oel verwandelt, welches mit Hydrothionammoniak eine krystallisirbare Basis liefert.

Wird von Vitriolöl mit rother Farbe gelöst, die Lösung wird nicht durch Wasser gefällt und gibt mit kohlensaurem Baryt ein krystallisirbares Salz.

Anhang zur Salicylsäure.

Ampelinsäure.

Laurent (1837). *Compt. rend.* 4, 911. — *Ann. Chim. Phys.* 64, 325, *Rev. scient.* 6, 70; *J. pr. Chem.* 11, 418; *Pharm. Centr.* 1837, 522.

Acide ampelique.

Bildung. Beim Einwirken von Salpetersäure auf den zwischen 80 und 150° kochenden Theil des Schieferöls oder den bei 130 bis 160° kochenden Theil des Steinkohlenöls.

Darstellung. Beim Erhitzen des zwischen 130 und 160° kochenden Theils des Steinkohlenöls mit käuflicher Salpetersäure findet starkes Aufschäumen statt; fügt man so lange Salpetersäure zu, als sich rothe Dämpfe entwickeln, so erhält man eine wenig gefärbte Lösung und ein gelbliches Oel (der gröfste Theil des Oels wird von den Dämpfen fortgerissen). Die Lösung setzt beim Abdampfen Krystalle von Pikrinsäure und gelbe Flocken ab, die durch ein- bis zweimaliges Krystallisiren theilweise abgeschieden werden, die Mutterlauge wird mit Ammoniak neutralisirt (wahrscheinlich ist Kali vorzuziehen), die Lösung fast zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Weingeist behandelt, welcher das ampelinsaure Salz löst und die Pikrinsäure gröfstentheils zurücklässt. Wird die Lösung abgedampft, der Rückstand mit kaltem Weingeist aufgenommen, die Lösung wieder abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, so entsteht ein weifser flockiger Niederschlag von Ampelinsäure, während Spuren von Pikrinsäure gelöst bleiben. Der Niederschlag wird gewaschen und getrocknet.

Eigenschaften. Weifs. Scheidet sich aus der Lösung in heifsem Weingeist oder Aether als kaum krystallisches Pulver aus. Geruchlos. Schmilzt unter 260° und destillirt ohne Zersetzung. — Röthet Lackmus.

			Laurent.
14 C	84	60,87	60,0
6 H	6	4,35	4,4
6 O	48	34,78	35,6
$C^{14}H^6O^6$	138	100,00	100,0

Löst sich fast gar nicht in kaltem, wenig in kochendem Wasser.

Löst sich in warmem Vitriolöl und wird durch Wasser unverändert daraus gefällt.

Das Ammoniaksalz fällt nicht Baryt-, Strontian-, Bittererde-Salze; gibt mit Chlorcalcium in der Kälte einen weifsen Niederschlag, der in der Wärme nicht entsteht, beim Erkalten setzen sich aber aus der Mischung Krystalle ab. Mit essigsaurem Nickeloxydul entsteht ein grünlicher, mit essigsaurem Bleioxyd ein weifser, mit essigsaurem Kupferoxyd ein grünblauer, mit salpetersaurem Silberoxyd ein weifser Niederschlag. 100 Th. des Silbersalzes halten 4,46 Proc. Silber.

Die Säure löst sich ziemlich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Oxybenzoesäure.

Gerland (1853). *Ann. Pharm.* 86, 143; 91, 189; *Pharm. Centr.* 1854, 829.

Bildung (VI, 117).

Darstellung. Man leitet salpetrige Säure so lange in heifse wässrige Benzaminsäure, als sich noch Bläschen von Stickgas entwickeln; beim Erkalten krystallisirt gefärbte Oxybenzoesäure, die durch Kochen mit Wasser und Blutkohle rein erhalten wird.

Eigenschaften. Scheidet sich aus der heifsen Lösung in Wasser oder Weingeist als farbloses oder gelbliches krystallisches Pulver aus. Schmilzt bei höherer Temperatur und destillirt unverändert, verflüchtigt sich schon beim Kochen der wässrigen Lösung mit den Wasserdämpfen, die sie an kälteren Gegenständen in stark glänzenden Nadeln absetzen. Röthet stark Lackmus. Färbt nicht Eisenoxydsalze.

			Gerland.
14 C	84	60,87	60,99
6 H	6	4,35	4,56
6 O	48	34,78	34,45
$C^{14}H^6O^6$	138	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Gibt beim raschen Erhitzen Carbolsäure und Kohlensäure; vollständig findet diese Zersetzung beim Erhitzen mit überschüssigem Kalkhydrat statt. — 2. Entwickelt mit Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. schon in der Kälte salpetrige Säure und bildet Nitroxybenzoesäure.

Verbindungen. Löst sich wenig in kaltem, reichlich in kochendem *Wasser*. Die Säure treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus und neutralisirt die Alkalien. Die Salze der Alkalien sind leicht löslich und schwierig krystallisirbar, die der alkalischen Erden weniger löslich und krystallisiren in Nadeln. Die Salze der Metalloxyde sind in Wasser unlöslich.

Oxybenzoesaures Bleioxyd ist farblos.

			Gerland.
PbO	111,8	46,38	46,99
$C^{14}H^5O^5$	129	53,62	
$C^{14}H^5PbO^6$	240,8	100,00	

Die Säure löst sich nur wenig in kaltem, leicht in heifsem Weingeist.

Thiosalicol. $C^{14}H^6O^2,S^2$.

Cahours (1847). *Compt. rend.* 25, 458.

Beim Sättigen der weingeistigen Lösung des Salicylimids mit Hydrothion scheidet sich ein weifses Pulver ab, welches mit Weingeist gewaschen wird. — Färbt Eisenoxydsalze violett. — Löst sich in Alkalien.

Sauerstoffkern $C^{14}H^5O^3$.

Salicylsäureanhydrid.

$$C^{14}H^5O^5 = C^{14}H^5O^3,O^2.$$

Gerhardt. *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 322; *Ann. Pharm.* 87, 158; *J. pr. Chem.* 61, 300.

Wasserfreie Salicylsäure. Salicylate de salicyle.

Entsteht beim Einwirken von Chlorphosphorsäure auf trocknes salicylsaures Natron. Dabei entwickelt sich immer Salzsäure, auch wenn man beide Körper in den äquivalenten Mengen anwendet (1 At. Chlorphosphorsäure auf 6 Aeq. salicylsaures Natron), indem zugleich Salicylid entsteht. Das Product ist sehr hart und hängt dem Gefäfs sehr fest an, wird beim Erhitzen mit Wasser weich und zähe und erst nach einiger Zeit wieder fest; von siedendem Weingeist wird das Salicylsäureanhydrid daraus aufgenommen; die Lösung scheidet beim Erkalten ein dickes Oel ab, das erst nach längerer Zeit fest wird. Die Lösung in siedendem Aether scheidet es beim Erkalten als biegsame Masse aus. — Gibt mit kochendem Wasser Salicylsäure, mit Alkalien salicylsaures Salz.

Salicyl-Essigsäureanhydrid.

$$C^{18}H^8O^8 = C^{14}H^5O^5,C^4H^3O^3.$$

Chloracetyl (VI, 77) wirkt in der Kälte heftig auf salicylsaures Natron, indem die Mischung zuerst flüssig, aber nach kurzer Zeit

fest wird. Das Product gibt beim Behandeln mit verdünnter Lösung von kohlensaurem Natron unter Aufbrausen salicylsaures und essigsaures Natron. GERHARDT.

Salicyl-Benzoesäureanhydrid.

$$C^{28}H^{10}O^{8} = C^{14}H^{5}O^{5},C^{14}H^{5}O^{3}.$$

Entsteht beim Einwirken von Chlorbenzoyl auf salicylsaures Natron.

Biegsame, schwer zu reinigende Masse. Wird durch kochendes Wasser zu wässriger Benzoesäure und Salicylsäure. Gibt beim Erhitzen benzoesaure Carbolsäure und in Kali lösliche Körper. GERHARDT.

Anhang.

Salicylid. $C^{14}H^{4}O^{4}$.

GERHARDT u. SOCOLOFF (1852). *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 323; *Ann. Pharm.* 87, 159; *J. pr. Chem.* 61, 300.

Entsteht beim Einwirken von Chlorphosphorsäure auf salicylsaures Natron und ist in dem in kochendem Weingeist unlöslichen Rückstand enthalten. $(4C^{14}H^{5}NaO^{6} + PO^{2}Cl^{3} = 2C^{14}H^{5}O^{5} + 2C^{14}H^{4}O^{4} + NaCl + 3NaO,PO^{5} + 2HCl.)$

Weifses amorphes Pulver, wird von kochendem Wasser nicht angegriffen, löst sich wenig in kochendem Weingeist, ist in Aether unlöslich. Schmilzt beim Erhitzen zur durchsichtigen Flüssigkeit und bleibt durchsichtig beim Erstarren. — Gibt mit Kalilauge ziemlich schnell salicylsaures Kali, wird beim Kochen mit Aetzammoniak langsam, mit kohlensaurem Natron nicht verändert.

Schwefligkern $C^{14}H^{7}(SO^{2})$.

Sulfitoluol.

$$C^{14}H^{7}SO^{2} = C^{14}H^{7}(SO^{2}).$$

DEVILLE. *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 172.

Entsteht in geringer sehr wehselnder Menge beim Einwirken von rauchender Schwefelsäure auf Toluol und bleibt, wenn man aus der entstandenen krystallischen Masse die Toluolschwefelsäure auszieht (VI, 177) in sehr glänzenden Krystallen zurück.

Iodsauerstoffkern $C^{14}JH^{5}O^{2}$.

Iodsalicylige Säure.

$$C^{14}JH^{5}O^{4} = C^{14}JH^{5}O^{2},O^{2}.$$

LÖWIG (1835). *Pogg.* 36, 403; *Pharm. Centr.* 1836, 62.

Iodspiroyl, *Iodsalicyl*.

Man erhitzt Brom- oder Chlor-spiroylige Säure mit Iodkalium, wobei die iodsalicylige Säure sublimirt.

Feste dunkelbraune, leicht schmelzbare Masse. Verhält sich gegen Wasser, Weingeist, Aether und Salzbasen wie die Brom- oder Iodsalicylige Säure.

Sauerstoffbromkern $C^{14}BrH^5O$.

Bromsalicylige Säure.

$$C^{14}BrH^5O^4 = C^{14}BrH^5O^2,O^2.$$

Pagenstecher (1834). *Repert.* 49, 345.
Löwig. *Pogg.* 36, 401; *Pharm. Centr.* 1836, 63.
Piria. *Ann. Pharm.* 30, 171; *Ann. Chim. Phys.* 69, 281; *Pharm. Centr.* 1839, 375.
Löwig u. Weidmann. *Pogg.* 46, 57; *Pharm. Centr.* 1839, 131.
Heerlein. *J. pr. Chem.* 32, 65; *Pharm. Centr.* 1844, 598.
Bertagnini. *Ann. Pharm.* 85, 196.

Bromsalicyl, *Bromspiroyl*, *bromspiroylige Säure.*

Bildung. Beim Einwirken von Brom auf salicylige Säure bei gewöhnlicher Temperatur (VI, 184).

Darstellung. 1. Man bringt Brom mit salicyliger Säure zusammen. Das Gemenge erhitzt sich unter bedeutender Wärmeentwicklung, indem Hydrobromsäure entweicht; beim Erkalten gesteht das Ganze zur krystallischen Masse, die man durch Krystallisiren aus Weingeist reinigt. Löwig, Piria. Löwig u. Weidmann lassen bei gewöhnlicher Temperatur Bromdämpfe auf die Säure wirken, z. B. in einer damit gefüllten Flasche. — 2. Man schüttelt wässrige salicylige Säure mit wässrigem Brom und reinigt die sich ausscheidenden Flocken durch Schmelzen im Wasserbade, so lange noch Hydrobrom entweicht. Löwig. — 3. Man fügt zur weingeistigen Lösung der salicyligen Säure Brom nicht im Ueberschuss und verdünnt das Gemisch sogleich mit viel kaltem Wasser; es fällt ein harzähnlicher Körper nieder, der sogleich fest wird, während in der Flüssigkeit Flocken schwimmen. Der harzähnliche Körper wird in Weingeist gelöst; beim freiwilligen Verdunsten der Lösung krystallisirt zuerst bromsalicylige Säure. Heerlein.

Eigenschaften. Kleine farblose Nadeln. Piria, Löwig u. Weidmann. Gelbliche Krystalle, die unter dem Mikroskop als quadratische Säulen erscheinen, in Massen ein wolleartiges Ansehen haben. Heerlein. Schmilzt im Wasserbade zur farblosen, krystallisch erstarrenden Flüssigkeit. Lässt sich unzersetzt sublimiren. Verflüchtigt sich beim Kochen mit Wasser ohne Zersetzung. Löwig. Riecht benzoeartig. Die weingeistige Lösung entfärbt Lackmus und Indig. Heerlein.

			Löwig.	Piria.	Löwig u. Weidmann.	Heerlein.
14 C	84	41,79	37,86	42,19	40,49	
5 H	5	2,48	2,67	2,53	2,80	
Br	80	39,80	40,50	39,18	40,92	39,45
4 O	32	15,93	18,97	16,20	15,79	
$C^{14}BrH^5O^4$	201	100,00	100,00	100,00	100,00	

Die weingeistige Lösung kochend mit Hydrothion gesättigt färbt sich ohne Ausscheidung von Schwefel röthlich. Bei Zusatz von etwas Ammoniak erfolgt die Absorption schneller. Wasser fällt hierauf Schwefelbromsalicyl. Heerlein.

Verhält sich gegen Ammoniak und Salzbasen wie chlorsalicylige Säure.

Die Salze der Alkalien sind weniger leicht löslich in Wasser. Das Barytsalz hält 28,46 Proc. Baryt (1 At.). Löwig u. Weidmann.

Bildet mit zweifach-schwefligsaurem Kali eine in weifsen glänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung und mit zweifach-schwefligsaurem Natron kleine zusammengewachsene Nadeln. Beide Verbindungen sind leicht löslich in Wasser und werden beim Erwärmen oder durch Säuren zersetzt. Bertagnini.

Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in *Weingeist* und *Aether*.

Bromsalicylsäure.

$$C^{14}BrH^5O^6 = C^{14}BrH^5O^2,O^4.$$

Gerhardt (1842). *N. Ann. Chim. Phys.* 7, 217; *Rev. scient.* 10, 216; *Ann. Pharm.* 45, 21; *Pharm. Centr.* 1843, 169.
Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 13, 99; *Ann. Pharm.* 52, 342; *J. pr. Chem.* 35, 90; *Pharm. Centr.* 1845, 884

Acide monobromosalicylique, *Acide bromosalicylique*.

Bildung. Beim Einwirken von Brom auf überschüssige Salicylsäure.

Darstellung. Man reibt gepulverte Salicylsäure allmälig mit so viel Brom zusammen, dass ein Theil der Säure unverändert zurückbleibt, wäscht die braune klebrige Masse mit kleinen Mengen kaltem Weingeist, welcher die unveränderte Salicylsäure auszieht, löst den Rückstand in kochendem Weingeist und lässt freiwillig verdunsten.

Farblose, stark glänzende, der Salicylsäure etwas ähnliche Säulen, bei schwachem Erwärmen schmelzend.

			Gerhardt.	Cahours.
14 C	84	38,70	39,2	39,78
5 H	5	2,30	2,3	2,62
Br	80	36,86		36,02
6 O	48	22,14		
$C^{14}BrH^5O^6$	217	100,00		

Zersetzt sich bei der trocknen Destillation. Liefert mit feinem Sand und wenig Baryt gemengt beim Destilliren dicke Dämpfe, die sich zu einer röthlichen Flüssigkeit verdichten, welche bei wiederholter Destillation mit Sand und Baryt Bromcarbolsäure liefert. ($C^{14}BrH^5O^6 = C^{12}BrH^5O^2 + 2CO^2$.)

Löst sich sehr wenig in Wasser, selbst in kochendem. — Gibt mit Ammoniak, Kali und Natron krystallisirbare Salze, die in Wasser weniger löslich sind als die salicylsauren. — Färbt Eisenoxydsalze violett wie Salicylsäure.

Löst sich ziemlich leicht in *Weingeist* und *Aether*, besonders in der Wärme.

Methylbromsalicylsäure.

$$C^{16}BrH^7O^6 = C^2H^3O,C^{14}BrH^4O^5.$$

Cahours (1844). *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 339; *Pharm. Centr.* 1844, 437.

Salicylate de methyle monobromé, *Bromsalicylformester*.

Man tröpfelt langsam Brom in möglichst kalt erhaltenen Methylsalicylsäure, befreit die beim Erkalten erstarrte Masse durch Waschen

mit schwachem Weingeist von Hydrobromsäure und löst in kochendem Weingeist von 36°; beim Erkalten schiefsen glänzende Krystallblättchen von Methylbibromsalicylsäure an, von denen die um die Hälfte eingedampfte Mutterlauge beim Erkalten noch mehr gibt. Die übrige Mutterlauge aber liefert bei weiterem Eindampfen Krystalle von Methylbromsalicylsäure, die durch 3maliges Umkrystallisiren aus Weingeist oder durch Sublimation gereinigt werden.

Seidenglänzende Nadeln von eigenthümlichem Geruch, bei 55° schmelzend. Unzersetzt sublimirbar.

			Cahours.
16 C	96	41,56	41,69
7 H	7	3,03	3,17
Br	80	34,63	34,30
6 O	48	20,78	20,84
$C^{16}H^7BrO^6$	231	100,00	100,00

Löst sich in heifser Kalilauge unter Bildung von bromsalicylsaurem Kali. Verschwindet in Berührung mit Ammoniak erst nach längerer Zeit; Mineralsäuren scheiden aus der Lösung weifse Flocken, die aus heifsem Weingeist krystallisiren. Die ammoniakalische Lösung abgedampft, entwickelt bei der trocknen Destillation zuerst Ammoniak, und darauf Salicylamid. Gibt beim Destilliren mit Cyanquecksilber eine Verbindung, worin das Brom durch Cyan substituirt ist.

Bildet mit kalter starker Kalilauge eine ähnliche Verbindung wie die Methylsalicylsäure, die sehr leicht löslich in Essigsäure ist; die Lösung trübt sich mit Wasser milchig und scheidet nach einiger Zeit die unveränderte Substanz in seidenglänzenden Nadeln aus.

Löst sich in *Weingeist* und leicht in *Aether*.

Aethylbromsalicylsäure.

$$C^{18}BrH^9O^6 = C^4H^5O,C^{14}BrH^4O^5.$$

Cahours (1844). *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 341.

Entsteht, wenn Brom in unzureichender Menge auf Aethylsalicylsäure einwirkt. Sehr leicht in Weingeist löslich und daraus in feinen Nadeln krystallisirend, sehr ähnlich dem Methylbromsalicylsäure.

Schwefelbromsalicyl.

$$C^{14}BrH^5O^2S^2 = C^{14}BrH^5O^2,S^2.$$

Heerlein (1838). *J. pr. Chem.* 32, 68; *Pharm. Centr.* 1844, 599.

Man leitet durch eine kochende Lösung von bromsalicyliger Säure Hydrothion bis zur Sättigung (bei Zusatz von etwas Ammoniak erfolgt die Absorption rascher) und fällt durch Wasser, reinigt den braunen harzähnlichen Niederschlag durch wiederholtes Lösen in Weingeist und Fällen durch Wasser und trocknet im Wasserbade, wobei die anfangs zähe Masse völlig spröde wird.

Unkrystallisch. Schmilzt etwas über 100°. Nicht flüchtig.

			Heerlein.
14 C	84	38,71	40,10
Br	80	36,87	34,94
5 H	5	2,30	2,94
2 O	16	7,37	6,74
2 S	32	14,75	15,28
$C^{14}BrH^5O^2S^2$	217	100,00	100,00

Zersetzt sich bei der trocknen Destillation in schwefelhaltige brenzliche Stoffe.

Löst sich in Kali und wird daraus durch Säuren unter Entwicklung von etwas Hydrothion gefällt.

Sauerstoffbromkern $C^{14}Br^2H^4O^2$.

Bibromsalicylige Säure.

$$C^{14}Br^2H^4O^4 = C^{14}Br^2H^4O^2,O^2.$$

Heerlein. *J. pr. Chem.* 32, 65; *Pharm. Centr.* 1844, 598.

Zweifach-Bromspiroyl.

Darstellung. Fügt man zur wässrigen salicyligen Säure so lange wässriges Brom, bis die Farbe nicht mehr verschwindet, so entsteht ein weifser krystallisch-flockiger Niederschlag, während leichtere Flocken in der Flüssigkeit schwimmen. Beim Erwärmen im Wasserbade schmilzt der Niederschlag zusammen, beim Erkalten erstarrt er; die weingeistige Lösung scheidet beim freiwilligen Verdunsten zuerst Krystalle von bibromsalicyliger Säure aus. Später krystallisirt zugleich auch bromsalicylige Säure. — Setzt man zur weingeistigen Lösung von salicyliger Säure so lange Brom, bis die Farbe nicht mehr verschwindet, oder löst man die beim Bereiten von bromsalicyliger Säure erhaltene harzähnliche Masse (VI, 218) in Weingeist und setzt überschüssiges Brom hinzu, so erwärmt sich das Gemisch und gibt beim Erkalten Krystalle von bibromsalicyliger Säure. Löwig u. Weidmann erhielten auf dieselbe Weise oder indem sie die ölige Säure im Wasserbade mit Brom behandelten, Gemenge von Brom- und Bibrom-salicyliger Säure (*Pogg.* 46, 57).

Eigenschaften. Gelbliche, sehr lange Nadeln, aus mikroskopischen quadratischen Säulen bestehend. Schmilzt im Wasserbade. Riecht eigenthümlich benzoeartig. Die weingeistige Lösung entfärbt Lackmus und Indig.

			Heerlein.
14 C	84	30,00	29,52
4 H	4	1,43	1,87
2 Br	160	57,13	56,78
4 O	32	11,44	11,83
$C^{14}Br^2H^4O^4$	280	100,00	100,00

Gibt längere Zeit im Sonnenlicht und unter Erwärmung mit Brom behandelt, einen 67,12 Proc. Brom haltenden Körper. Löwig u. Weidmann. (Vergl. VI, 184.) — Leitet man durch die warme weingeistige, mit etwas Ammoniak versetzte Lösung einige Stunden lang Hydrothion, so scheidet sich daraus eine braune harzartige Masse von Schwefelbromsalicyl aus. Heerlein.

Die bibromsalicylige Säure verbindet sich mit Salzbasen. Wird die Lösung in Kalilauge abgedampft und erhitzt, so kommt der Rückstand noch vor dem Glühen des Gefäfses ins Glühen. HEERLEIN.

Löst sich nicht in Wasser, aber in *Weingeist* und *Aether*.

Bibromsalicylsäure.

$$C^{14}Br^2H^4O^6 = C^{14}Br^2H^4O^2,O^4.$$

CAHOURS (1845). *N. Ann. Chim. Phys.* 13, 102; *Ann. Pharm.* 52, 333; *J. pr. Chem.* 35, 82; *Pharm. Centr.* 1845, 884.

Bildung. Beim Einwirken von überschüssigem Brom auf Salicylsäure.

Darstellung. 1. Man reibt gepulverte Salicylsäure allmälig mit einem Ueberschuss von Brom zusammen, bis keine Einwirkung mehr stattfindet und lässt das Gemisch einige Stunden stehen, wäscht darauf das überschüssige Brom mit kaltem Wasser aus, löst den Rückstand in kochendem Ammoniak, bei dessen Erkalten das Ammoniaksalz in feinen glänzenden Nadeln anschiefst, löst die Krystalle in Wasser, fällt durch Salzsäure, wäscht den weifsen Niederschlag, löst in kochendem Weingeist und lässt die Lösung verdunsten. — 2. Man tröpfelt Brom in concentrirte Lösung von salicylsaurem Kali; die Flüssigkeit erhitzt sich und setzt bald Krystalle von bibromsalicylsaurem Kali ab; dieses wird durch Salzsäure zersetzt, die ausgeschiedene Säure gewaschen und aus Weingeist krystallisirt.

Kurze farblose oder schwach röthlichgelbe Säulen, die bei ungefähr 150° schmelzen.

			CAHOURS nach 1.	CAHOURS nach 2.
14 C	84	28,38	28,66	28,19
4 H	4	1,35	1,62	1,54
2 Br	160	54,05	53,20	53,56
6 O	48	16,22	16,52	16,71
$C^{14}H^4Br^2O^6$	296	100,00	100,00	100,00

Liefert beim Destilliren mit Sand und etwas Baryt Bibromcarbolsäure. — Löst sich leicht in kochender Salpetersäure von 36°, entwickelt salpetrige und Bromdämpfe und liefert beim Erkalten Krystalle von Pikrinsäure.

Löst sich wenig in Wasser. Löst sich in gelinde erwärmtem Vitriolöl, durch Wasser daraus fällbar.

Die Salze von Ammoniak, Kali, Natron sind noch weniger löslich in Wasser als die bromsalicylsauren. Das Kalisalz krystallisirt aus Weingeist in glänzenden farblosen Säulen.

Die Säure löst sich ziemlich leicht in Essigsäure, noch leichter in Aether.

Methylbibromsalicylsäure.

$$C^{16}Br^2H^6O^6 = C^2H^3O,C^{14}Br^2H^3O^5.$$

CAHOURS (1844). *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 341.

Bibromsalicylformester.

Die aus der weingeistigen Lösung der durch Behandeln von Methylsalicylsäure mit Brom erhaltenen Masse (VI, 200) zuerst angeschossenen Krystalle werden aus heifsem Weingeist umkrystallisirt. Entsteht auch, wenn man Methylbromsalicylsäure mit Brom zusammenbringt, indem Wärme und Hydrobromsäure entwickelt wird.

Glänzende Säulen, bei 145° schmelzend, in höherer Temperatur verdampfend.

			Cahours.
16 C	96	30,97	31,29
6 H	6	1,94	2,04
2 Br	160	51,61	51,43
6 O	48	15,48	15,24
$C^{16}H^{6}Br^{2}O^{6}$	310	100,00	100,00

Die Lösung in sehr starker Kalilauge färbt sich beim Erwärmen gelb und Säuren scheiden daraus weifse Flocken aus, welche nicht mehr die Eigenschaften der Methylbibromsalicylsäure haben. Löst sich wenig in Brom und bleibt beim Verdunsten in grofsen Blättern unverändert zurück. Verhält sich gegen Cyanquecksilber wie die Methylbromsalicylsäure (VI, 220).

Löst sich in kalter Kali- oder Natron-Lauge, indem krystallisirbare Verbindungen entstehen, und wird durch Säuren unverändert wieder abgeschieden.

Löst sich nicht in Wasser, leicht in *Weingeist* und *Aether*, besonders in der Wärme.

Aethylbibromsalicylsäure.

$$C^{18}Br^{2}H^{8}O^{6} = C^{4}H^{5}O,C^{14}Br^{2}H^{3}O^{5}.$$

Cahours (1844). *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 364.

Bibromsalicylvinester.

Aethylbromsalicylsäure erhitzt sich mit Brom und gibt unter Entwicklung von Hydrobromsäure Aethylbibromsalicylsäure, die aus der Lösung in kochendem Weingeist in grofsen perlglänzenden Schuppen krystallisirt. Schmilzt bei schwachem Erwärmen und gesteht beim Erkalten zu einer krystallischen Masse, deren Krystallisation der des Wismuths gleicht. Bei Anwendung von 10 bis 15 Grm. erhält man sehr schöne Würfel. Verflüchtigt sich bei vorsichtigem Erhitzen fast ohne Rückstand und sublimirt krystallisch.

			Cahours.
18 C	108	33,33	33,34
8 H	8	2,47	2,54
2 Br	160	49,38	49,17
6 O	48	14,82	14,95
$C^{18}H^{8}Br^{2}O^{6}$	324	100,00	100,00

Gibt mit Ammoniak bei längerem Zusammenstehen ein Bromhaltendes Amid.

Löst sich in starker Kalilauge und wird durch Säuren daraus unverändert gefällt.

Hydrothion-Schwefelbibromsalicyl.

$$C^{14}Br^2H^6O^2S^4 = C^{14}Br^2H^4O^2,S^2 + 2HS.$$

HEERLEIN (1838). *J. pr. Chem.* 32, 68.

Leitet man einige Stunden lang Hydrothion durch eine weingeistige Lösung von bibromsalicyliger Säure, welche mit etwas Ammoniak versetzt ist, und fügt dann Wasser zu, so fällt eine braune harzige Masse nieder, welche in Weingeist gelöst, beim Verdunsten der Lösung als braunrother Körper zurückbleibt, der sich nicht völlig in Aether löst; die ätherische Lösung mit Weingeist gemischt, wird durch Wasser gefällt und der Niederschlag bei 100° getrocknet. Dem Schwefelbromsalicyl ähnlich.

			HEERLEIN.
14 C	84	25,45	25,05
2 Br	160	48,49	47,02
6 H	6	1,82	1,90
2 O	16	4,85	6,73
4 S	64	19,39	19,30
$C^{14}Br^2H^6O^2S^4$	350	100,00	100,00

Sauerstoffbromkern $C^{14}Br^3H^3O^2$.

Tribromsalicylsäure.

$$C^{14}Br^3H^3O^6 = C^{14}Br^3H^3O^2,O^4.$$

CAHOURS (1845). *Ann. Chim. Phys.* 13, 104; *Ann. Pharm.* 52, 339; *J. pr. Chem.* 35, 84; *Pharm. Centr.* 1845, 885.

Bildung und Darstellung. Man setzt ein Gemisch von feingepulverter Bibromsalicylsäure mit überschüssigem Brom 25 bis 30 Tage lang dem Sonnenlichte aus, wäscht die erhaltenen gelblichen Krystalle mit Wasser und lässt aus starkem Weingeist krystallisiren.

Eigenschaften. Kleine gelbliche, sehr harte, leicht zerreibliche Säulen.

			CAHOURS.
14 C	84	22,40	24,05
3 Br	240	64,00	63,72
3 H	3	0,80	1,23
6 O	48	12,80	
$C^{14}Br^3H^3O^6$	385	100,00	

Zersetzungen. Liefert beim Destilliren mit Sand und etwas Baryt durch eine ölige Materie etwas verunreinigte Tribromcarbolsäure.

Gibt beim Kochen mit Salpetersäure Bromdämpfe und gelbe Krystalle.

Löst sich nicht in Wasser. — Die Verbindungen mit Ammoniak, Kali und Natron sind krystallisirbar, in Wasser kaum löslich. Das Ammoniaksalz fällt Silbersalze dunkelpomeranzengelb.

Löst sich ziemlich leicht in *Weingeist,* sehr leicht in *Aether.*

Chlorkern $C^{14}ClH^7$.

Chlortoluol.

$C^{14}ClH^7$.

DEVILLE. *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 178. — *J. pr. Chem.* 25, 336; Ausz. *J. Pharm.* 27, 640.

Benzoène monochloré, *Chlorobenzoenase.*

Man sättigt Toluol im Dunkeln mit Chlorgas (VI, 178), treibt aus der Flüssigkeit durch einen Kohlensäurestrom bei 50 bis 60° das überschüssige Chlor aus und destillirt, so lange sich keine Salzsäure entwickelt. Das Destillat wird durch wiederholtes Destilliren gereinigt.

Farbloses, sehr dünnes Oel. Siedet bei 170° ohne Zersetzung.

			DEVILLE.
14 C	84	66,45	66,12
Cl	35,4	28,01	
7 H	7	5,54	6,13
$C^{14}ClH^7$	128	100,00	

Chlorkern $C^{14}Cl^3H^5$.

Hydrochlor-Trichlortoluol.

$C^{14}Cl^4H^6 = C^{14}Cl^3H^5,HCl$ (oder $C^{14}Cl^2H^6,Cl^2$?)

DEVILLE. *N. Ann. Pharm.* 3, 178; *J. pr. Chem.* 25, 336; Ausz. *J. Pharm.* 27, 640.

Chlorhydrate de chlorobenzoénise.

Man leitet Chlor durch Toluol bei hellem Tageslicht, bis keine Salzsäure mehr erzeugt wird und reinigt die Flüssigkeit durch einen Kohlensäurestrom.

			DEVILLE.
14 C	84	36,30	35,45
4 Cl	141,4	61,10	
6 H	6	2,60	2,65
$C^{14}Cl^4H^6$	231,4	100,00	

Wird beim Destilliren unter Entwicklung von Salzsäure zersetzt.

Chlorkern $C^{14}Cl^5H^3$.

Bihydrochlor-Quintichlortoluol.

$C^{14}Cl^7H^5 = C^{14}Cl^5H^3,2HCl$ (oder $C^{14}Cl^3H^5,Cl^4$?).

DEVILLE.

Bichlorhydrate de chlorobenzoénise.

Leitet man Chlorgas bei Tageslicht längere Zeit durch Toluol, so entsteht eine dickliche Flüssigkeit, in welcher sich Krystalle ausscheiden. Die Flüssigkeit wird von den Krystallen getrennt, in der Wärme noch weiter mit Chlor behandelt und durch einen Kohlensäurestrom gereinigt. Sie entwickelt beim Destilliren Salzsäure.

			Deville.
14 C	84	24,94	24,74
7 Cl	247,8	73,57	
5 H	5	1,49	1,63
$C^{14}Cl^7H^5$	336,8	100,00	

In Deville's Abhandlung ist (wohl durch einen Druckfehler) die Formel $C^{14}Cl^5H^7$ angegeben, wonach Gerhardt die Formel $C^{14}H^7Cl,2Cl^2$ annimmt. (*Traité* 3, 566.) L.

Löslich in *Aether*.

Trihydrochlor-Quintichlortoluol.

Deville.

Entsteht beim Einwirken von Chlor auf Toluol im Tageslicht, besonders schnell im Sonnenlicht zugleich mit Bihydrochlor-Quintichlortoluol, woraus es sich in Krystallen ausscheidet. Diese werden durch Krystallisiren aus Aether gereinigt, lassen sich aber schwer von dem anhängenden Oel vollständig trennen.

Farblose durchsichtige Krystalle.

			Deville.
14 C	84	22,50	22,63
8 Cl	283,2	75,88	75,55
6 H	6	1,62	1,82
$C^{14}Cl^8H^6$	373,2	100,00	100,00

Löslich in *Aether*, besonders in der Wärme oder unter etwas verstärktem Druck.

Chlorkern $C^{14}Cl^6H^2$.

Sexichlortoluol.

$C^{14}Cl^6H^2$.

Deville.

Benzoène sexchloré, *Chlorobenzoényle*.

Destillirt man das Gemisch von Bihydrochlor- und Trihydrochlor-Quintichlortoluol in einem Strom von Chlorgas unter Cohobation 10- bis 12mal, so verdichtet sich beim Ende jeder Destillation in der Vorlage eine kleine Menge einer seidenglänzenden Materie und zuletzt ist die Flüssigkeit ganz in diese verwandelt. Zugleich entwickelt sich viel Salzsäure. Durch Pressen zwischen Fliefspapier und Umkrystallisiren aus Aether erhält man die seidenglänzende Materie rein. Sie lässt sich ohne Zersetzung verflüchtigen.

			Deville.
14 C	84	28,15	27,6
6 Cl	212,4	71,18	71,7
2 H	2	0,67	0,7
$C^{14}Cl^6H^2$	298,4	100,00	100,0

Sauerstoffchlorkern $C^{14}ClH^5O^2$.

Chlorsaligenin.

$$C^{14}ClH^7O^4 = C^{14}ClH^6O^2,2HO.$$

Piria. *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 284. — *Ann. Pharm.* 56, 60.

Man behandelt Chlorsalicin mit Emulsin auf dieselbe Weise wie Salicin bei der Darstellung von Saligenin (VI, 179).

Krystallisirt aus heifsem Wasser in schönen farblosen rhombischen Tafeln, die sich durch das Ansehn nicht vom Saligenin unterscheiden lassen.

			Piria.
14 C	84	53,16	52,75
7 H	7	4,43	4,64
Cl	35,4	22,15	22,34
4 O	32	20,26	20,27
$C^{14}ClH^7O^4$	158,4	100,00	100,00

Wird durch Säuren in ein Harz verwandelt.

Färbt sich mit Vitriolöl lebhaft grün. Färbt Eisenoxydsalz blau.

Löst sich in *Wasser*, *Weingeist* und *Aether*.

Chlorsalicyl.

$$C^{14}ClH^5O^4 = C^{14}ClH^5,O^4.$$

Gerhardt. *Compt. rend.* 38, 34; *Ann. Pharm.* 89, 363. — *Traité* 3, 344.

Salicylchlorur.

Bildung s. VI, 198.

Darstellung. Das Product von der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Methylsalicylsäure bildet, nachdem eine geringe Menge Chlorphosphorsäure durch Erhitzen auf ungefähr 160° entfernt ist, eine rauchende, schwach gefärbte Flüssigkeit, die nicht unzersetzt destillirt werden kann, sondern dabei unter Ausscheidung von viel Kohle Salzsäure entwickelt und eine Flüssigkeit liefert, welche die Verbindung zu sein scheint, die von Chiozza für $C^{14}H^5ClO^2 + HCl$ (VI, 92), von Gerhardt für Chlorbenzoylchlorür ($C^{14}ClH^5O^2,Cl$) gehalten wird. Enthält wahrscheinlich noch *Phosphate de salicyle* (VI, 200). Erhitzt sich mit Wasser und gibt Salzsäure und Salicylsäure. Gibt mit Holzgeist oder Weingeist Methyl- oder Aethyl-Salicylsäure und Salzsäure.

Chlorsalicylige Säure.

$$C^{14}ClH^5O^4 = C^{14}ClH^5O^2,O^2.$$

Pagenstecher. *Repert.* 49, 341; *Ann. Chim. Phys.* 69, 334.
Löwig. *Pogg.* 36, 398.
Dumas. *Ann. Chim. Phys.* 69, 326; *Ann. Pharm.* 29, 306. *Pharm. Centr.* 1839, 375.
Piria. *Ann. Pharm.* 30, 169; *Pharm. Centr.* 1839, 375.
Löwig u. Weidmann. *Pogg.* 46, 63; *Pharm. Centr.* 1839, 130.
Ettling. *Ann. Pharm.* 35, 245.
Bertagnini. *Ann. Pharm.* 85, 196.

Chlorsalicyl, *Chlorspiroyl*, *chlorspiroylige Säure*, *chlorspirige Säure*.

Darstellung. Man leitet bei gewöhnlicher Temperatur trocknes Chlorgas in trockne salicylige Säure; die Flüssigkeit erhitzt sich, wird gelb, entwickelt viel Salzsäuregas und erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse, welche aus heifsem Weingeist umkrystallisirt, DUMAS, PIRIA, ETTLING, oder bei gelinder Wärme umsublimirt wird, LÖWIG.

Eigenschaften. Schöne blendend weifse Krystallblättchen. LÖWIG. Farblose perlglänzende, rechtwinklige Tafeln. PIRIA. Schmilzt unter 100° zur farblosen Flüssigkeit und verdampft dann, in langen Nadeln sublimirend. Siedet nicht weit über 100° und lässt sich unzersetzt mit Wasserdämpfen sublimiren. LÖWIG. Riecht eigenthümlich aromatisch, etwas nach verdünnter Blausäure, LÖWIG, riecht eigenthümlich unangenehm und schmeckt pfefferartig, PIRIA.

			DUMAS.	PIRIA.	LÖWIG u. WEIDM.
14 C	84	53,69	53,48	53,91	52,77
5 H	5	3,19	3,28	3,30	3,66
Cl	35,4	22,63		22,32	24,10
4 O	32	20,49		20,47	19,47
$C^{14}ClH^5O^4$	156,4	100,00		100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Der Dampf lässt sich entzünden und *verbrennt* mit grün gesäumter Flamme. PIRIA, LÖWIG. — 2. Wird beim Einwirken von Chlor zu bichlorsalicyliger Säure. LÖWIG u. WEIDMANN. — 3. Absorbirt *Ammoniakgas*, indem sie sich gelb färbt, und gibt eine harzige Masse von Chlorsalicylimid, während Wasser entweicht. PIRIA. — 4. Wird durch Chlor in bichlorsalicylige Säure verwandelt. — 5. Wird nach dem Kochen mit überschüssiger Kalilauge unverändert durch Säuren ausgefällt. PIRIA, LÖWIG. — 6. Zeigt mit *Kalium* bei gelinder Wärme zusammengeschmolzen eine heftige Feuerentwicklung. Ein Theil der Säure wird hierbei unter Kohlenbildung zersetzt, ein anderer vereinigt sich mit dem entstandenen Kali; löst man den Rückstand in Wasser und setzt Salpetersäure zu, so fällt chlorsalicylige Säure nieder; die Flüssigkeit hält viel Salzsäure. LÖWIG.

Verbindungen. 1. Löst sich nicht in Wasser. — 2. Löst sich in kaltem *Vitriolöl*, durch Wasser unverändert fällbar. — 3. Gibt mit Salzbasen gelbe Salze. Die Salze der Alkalien sind in Wasser weniger löslich, die Lösung färbt Eisenoxydsalze schwarzblau. PAGENSTECHER, LÖWIG.

Chlorsalicyligsaures Kali. — Sättigt man heifses wässriges Kali von 45° Bm. mit chlorsalicyliger Säure, so krystallisirt aus der sattgelben Lösung das Salz in rothen, strahlig vereinigten Schuppen. PIRIA. — Unlöslich in Weingeist. Zeigt beim Erhitzen noch lange vor der Glühhitze eine Feuererscheinung. LÖWIG.

Chlorsalicyligsaurer Baryt. — Durch wechselseitige Zersetzung von chlorsalicyligsaurem Kali oder Ammoniak mit Chlorbaryum. Gelbes Krystallpulver. PIRIA, LÖWIG. Bei 100°.

			LÖWIG u. WEIDMANN.
BaO	76,6	34,19	33,01
$C^{14}ClH^4O^3$	147,4	65,81	
$C^{14}ClH^4BaO^4$	224,0	100,00	

PIRIA fand 31,92 Baryt und 14,98 Chlor, der Formel $C^{14}ClH^4BaO^4 + 2Aq$ entsprechend, welche 31,65 Baryt und 14,63 Chlor verlangt.

Wird chlorsalicylige Säure mit überschüssigem Barytwasser gekocht und der Ueberschuss des Baryt durch Kohlensäure entfernt, so krystallisiren aus der Flüssigkeit kleine silberglänzende Blättchen, welche eine Verbindung von 3 At. doppelt kohlensaurem mit 1 At. zweifach-chlorsalicylsaurem Baryt sind. Löwig u. Weidmann. [Statt dieser unwahrscheinlichen Zusammensetzung passt zu der Analyse von Löwig u. Weidmann noch besser die Formel $BaO,CO^2 + CO^2,HO + C^{14}ClH^4BaO^4 + Aq$. L.]

2 BaO	153,2	42,25
16 C	96	26,47
6 H	6	1,65
Cl	35,4	9,76
9 O	72	19,87
$BaO,CO^2+CO^2,HO+C^{14}ClH^4BaO^4+Aq$	362,6	100,00

			Löwig u Weidm.
4 BaO	306,4	39,83	41,66
34 C	204	26,52	25,71
12 H	12	1,56	1,60
2 Cl	70,8	9,20	9,45
22 O	176	22,89	21,58
$3(BaO,CO^2+HO,CO^2)+C^{14}ClH^4BaO^4+C^{14}ClH^5O^4$	769,2	100,00	100,00

Chlorsalicylige Säure löst sich leicht in wässrigem zweifach-schwefligsaurem Ammoniak oder -Kali; die in der Wärme entstandene Lösung scheidet die entstandene Verbindung beim Erkalten krystallisch aus. Bertagnini.

Die weingeistige Lösung der Säure fällt *Bleioxydsalze* gelb, essigsaures *Kupferoxyd* grünlichgelb. Pagenstecher, Löwig.

Die Säure ist in *Weingeist* und *Aether* leicht löslich.

Chlorsalicylsäure.

$$C^{14}ClH^5O^6 = C^{14}ClH^5O^2,O^4.$$

Cahours (1845). *N. Ann. Chim. Phys.* 13, 106.

Acide monochlorosalicylique.

Bildung und Darstellung. 1. Entsteht beim Einwirken von Chlor auf überschüssige Salicylsäure, so dass ein Theil derselben unzersetzt bleibt, ist jedoch schwierig rein von Bichlorsalicylssäure zu erhalten. — 2. Man leitet in eine concentrirte Lösung von salicylsaurem Kali sehr langsam Chlorgas, bis die sich bräunende Flüssigkeit anfängt einen dunkelgrünen Körper auszuscheiden, fällt die Flüssigkeit durch eine Säure und wäscht den weifsen Niederschlag mit Wasser. Beim Krystallisiren aus Weingeist erhält man feine Nadeln von nicht ganz reiner Chlorsalicylsäure.

Methylchlorsalicylsäure.

$$C^{16}ClH^7O^6 = C^2H^3O,C^{14}ClH^4O^5.$$

Cahours (1844). *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 343; *Pharm. Centr.* 1844, 438.

Salicylate de methylène monochloré, *Chlorsalicylformester.*

Lässt man wenig Chlor auf Methylsalicylsäure einwirken, so bildet sich unter Erwärmung und Entwicklung von Salzsäure Methylchlorsalicylsäure, die jedoch schwierig rein zu erhalten ist.

Sauerstoffchlorkern $C^{14}Cl^{2}H^{4}O^{2}$.

Bichlorsaligenin.

$$C^{14}Cl^{2}H^{6}O^{4} = C^{14}Cl^{2}H^{4}O^{2},2HO.$$

PIRIA. *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 285; *Ann. Pharm.* 56, 60.

Entsteht in sehr geringer Menge, wenn Bichlorsalicin mit Emulsin ebenso behandelt wird wie Salicin bei der Darstellung von Saligenin (VI, 179).

Bichlorsalicylige Säure.

$$C^{14}ClH^{5}O^{4} = C^{14}ClH^{5}O^{2},O^{2}.$$

LÖWIG u. WEIDMANN. *Pogg.* 46, 63; *Pharm. Centr.* 1839, 130.

Salicylige oder chlorsalicylige Säure mit überschüssigem Chlorwasser behandelt, wird erst gelb, dann roth und zuletzt schwarz, während sich auch das Wasser röthlich färbt. Wird, wenn keine Einwirkung mehr stattfindet, das überschüssige Chlor durch einige Tropfen Ammoniak entfernt und das Ganze mit Aether geschüttelt, so scheiden sich beim Verdunsten der ätherischen Lösung Krystalle von chlorsalicyliger Säure aus, die Mutterlauge gibt bichlorsalicylige Säure, welche, durch wiederholtes Lösen in Aether und Weingeist möglichst von der chlorsalicyligen Säure befreit, eine rothe, dicke ölige Flüssigkeit bildet, die bei 25° völlig flüssig ist, stechend riecht und die Augen zu Thränen reizt.

			LÖWIG u. WEIDM.
14 C	84	44,02	39,84
4 H	4	2,09	2,39
2 Cl	70,8	37,11	37,06
4 O	32	16,78	20,81
$C^{14}Cl^{2}H^{4}O^{4}$	190,8	100,00	100,00

In Wasser wenig löslich. Löst sich in Kalilauge mit dunkelrother Farbe. Gibt mit Baryt eine in Wasser wenig mit rubinrother Farbe lösliche Verbindung.

Löst sich leicht in *Weingeist und Aether*. LÖWIG u. WEIDMANN.

Bichlorsalicylsäure.

$$C^{14}Cl^{2}H^{4}O^{6} = C^{14}Cl^{2}H^{4}O^{2},O^{4}.$$

CAHOURS (1845). *N. Ann. Chim. Phys.* 13, 106; *Pharm. Centr.* 1845, 885.

Entsteht beim Einwirken von überschüssigem Chlor auf Salicylsäure.

Man leitet Chlorgas durch eine concentrirte Lösung von salicylsaurem Kali, bis die braun gewordene Flüssigkeit aufhört einen dunkelgrünen Körper abzuscheiden, wäscht diesen auf dem Filter mit Wasser, bis dieses farblos durchläuft, löst ihn in kochendem Wasser, welches mit $\frac{1}{3}$ Maafs Weingeist von 36° Bm. versetzt ist und krystallisirt die beim Erkalten ausgeschiedenen Nadeln des Kalisalzes aus sehr schwachem Weingeist um, bis sie farblos geworden sind. Diese

werden in Wasser gelöst, durch Salzsäure gefällt; der weifse Niederschlag in kochendem Weingeist von 82 Proc. gelöst liefert beim Erkalten die Säure in Nadeln oder Schuppen. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung bilden sich gut ausgebildete harte Oktaeder.

			Cahours.
14 C	84	40,62	40,76
2 Cl	70,8	34,24	34,22
4 H	4	1,93	2,09
6 O	48	23,21	22,93
$C^{14}Cl^2H^4O^6$	206,8	100,00	100,00

Wird durch 2- bis 3maliges Destilliren mit Sand und wenig Baryt oder Kalk vollständig in Kohlensäure und Bichlorcarbolsäure zersetzt. Löst sich allmälig in kochender Salpetersäure und setzt beim Erkalten schöne gelbe Blättchen ab.

Verbindungen. Löst sich wenig in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in feinen Nadeln. Löst sich in gelinde erwärmtem Vitriolöl und scheidet sich beim Erkalten zum Theil wieder aus.

Bichlorsalicylsaures Ammoniak ist wenig löslich in Wasser.

Saures bichlorsalicylsaures Kali. — Grauweifse Nadeln, der Methylbichlorsalicylsäure sehr ähnlich.

			Cahours.
KO	47,2	19,34	19,24
14 C	84	34,42	
2 Cl	70,8	29,01	28,39
3 H	3	1,23	
5 O	40	26,40	
$C^{14}Cl^2H^3KO^6$	244	100,00	

Die Säure fällt Blei- und Silbersalze röthlichweifs.

Löst sich sehr leicht in *Weingeist,* noch reichlicher in *Aether.*

Methylbichlorsalicylsäure.

$$C^{16}Cl^2H^6O^6 = C^2H^3O,C^{14}Cl^2H^3O^5.$$

Procter (1843). *N. J. Pharm.* 3, 275; *J. pr. Chem.* 29, 467; *Ann. Pharm.* 48, 66.

Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 343.

Bichlorsalicylformester.

Leitet man Chlorgas in Methylsalicylsäure, bis die Einwirkung aufhört, so entsteht eine gelbliche krystallische Masse, welche aus Methylbichlorsalicylsäure mit wenig flüssiger Methylchlorsalicylsäure besteht. Beim Krystallisiren aus kochendem Weingeist erhält man farblose rhombische Tafeln, Procter, Nadeln von Methylbichlorsalicylsäure, Cahours. Schmilzt bei 104° Procter, bei ungefähr 100° Cahours, beim Erkalten krystallisirend. Verdampft bei stärkerer Hitze unzersetzt, Cahours, sublimirt etwas über dem Schmelzpunct in rhombischen Krystallen.

			Cahours.
16 C	96	43,48	43,41
2 Cl	70,8	32,06	32,15
6 H	6	2,72	2,98
6 O	48	21,74	21,46
$C^{16}Cl^2H^6O^6$	220,8	100,00	100,00

Verbrennt mit grünlicher Flamme.

Löst sich langsam in Ammoniak unter Bildung eines chlorhaltenden Amids. CAHOURS. Wird bei mehrstündigem Darüberleiten von Ammoniakgas grau. Das Product mit Wasser gewaschen, welches gelblich gefärbt wird und Silberlösung fällt, dann getrocknet und in heifsem Weingeist gelöst, krystallisirt beim Erkalten in gelben Blättchen, welche sich in Kali lösen, ohne Ammoniak zu entwickeln; Säuren fällen aus der Lösung einen weifsen Körper, welcher Chlorsalicylimid zu sein scheint. PROCTER.

Wird durch Chlor im Sonnenlicht nicht verändert. Liefert, mit Cyanquecksilber destillirt, eine Verbindung, worin das Chlor durch Cyan ersetzt ist.

Löst sich nicht in Wasser. Löst sich in kalter Kalilauge unzersetzt und lässt sich die Säuren wieder ausscheiden.

Löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

Aethylbichlorsalicylsäure.

$$C^{18}Cl^2H^8O^6 = C^4H^5O,C^{14}Cl^2H^3O^5.$$

CAHOURS (1849). *N. Ann. Chim. Phys.* 27, 461; *Ann. Pharm.* 74, 313; *J. pr. Chem.* 49, 231.

Bichlorsalicylvinester.

Man sättigt die im Wasserbade erhitzte Aethylsalicylsäure mit Chlorgas, wobei die Flüssigkeit zuletzt erstarrt, presst zwischen Papier aus und krystallisirt 2mal aus Weingeist um.

Farblose stark glänzende Tafeln.

			CAHOURS.
18 C	108	45,95	45,72
2 Cl	70,8	30,21	30,41
8 H	8	3,41	3,44
6 O	48	20,43	20,45
$C^{18}Cl^2H^8O^6$	234,8	100,00	100,00

Nitrokern $C^{14}XH^7$.

Nitrotoluol.

$$C^{14}NH^7O^4 = C^{14}XH^7.$$

DEVILLE (1841). *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 170; *J pr. Chem.* 25, 341; *Pharm. Centr.* 1842, 198.

GLÉNARD u. BOUDAULT. *N. J. Pharm.* 6, 250; *Compt. rend.* 19, 505; *J. pr. Chem.* 33, 459; *Pharm. Centr.* 1844, 156.

MUSPRATT u. HOFFMANN. *Ann. Pharm.* 53, 221 u. 224.

Protonitrobenzoen, *Nitrobenzoenase*, *Nitrodracyl*, *Nitrotoluid*, *Nitrotole*.

Darstellung. Man giefst tropfenweise unter Abkühlung Toluol in rauchende Salpetersäure, so lange sich das Toluol sogleich löst, DEVILLE, oder rauchende Salpetersäure in Toluol, bis sich alles Toluol gelöst hat, GLÉNARD u. BOUDAULT, und vermischt die klare rothe Flüssigkeit mit viel Wasser, welches das Nitrotoluol als rothe Flüssigkeit ausscheidet, die durch Waschen mit Wasser und wiederholtes Destilliren farblos wird.

Eigenschaften. Fast farblose Flüssigkeit, DEVILLE; bernsteingelb, GLÉNARD u. BOUDAULT. Spec. Gew. 1,180 bei 16,5°. DEVILLE. Riecht nach bittern Mandeln, DEVILLE, und Benzin, GLÉNARD u. BOUDAULT. Schmeckt sehr süfs, dann etwas stechend. Siedet bei 225°, DEVILLE, bei 230°, E. KOPP (*Compt. chim.* 1849, 1849, 149), bei 220° bis 225°, WILSON (*Ann. Pharm.* 77, 216), Dampfdichte = 4,95.

			DEVILLE.
14 C	84	61,31	61,18
7 H	7	5,11	5,26
N	14	10,22	10,75
4 O	32	23,36	22,81
$C^{14}NH^7O^4$	137	100,00	100,00

Isomer mit Benzaminsäure, Anthranilsäure und Salicylamid.

Zersetzungen. 1. Gibt bei jedesmaligem Destilliren einen Rückstand und ein Destillat mit gröfserm Kohlenstoff- und geringerm Stickstoff-Gehalt, darf daher nur mit Wasser destillirt und durch Chlorcalcium getrocknet werden. GLÉNARD u. BOUDAULT. Die Dämpfe durch ein mit Glasstücken gefülltes glühendes Rohr geleitet, gehen bei schwacher Hitze unzersetzt durch, starke Hitze zerstört sie und gibt schwarzen Rufs. MUSPRATT u. HOFFMANN. — 2. Brennt mit rufsender Flamme und Benzoegeruch. — 3. Löst sich in Kalilauge unter Zersetzung mit rother Farbe, DEVILLE, schneller in weingeistigem Kali mit schwarzer Farbe, RITTHAUSEN (*J. pr. Chem.* 61, 114). Salzsäure fällt aus der kalischen Lösung ein braunes Pulver. Die Lösung in weingeistigem Kali lässt beim Destilliren nach dem Weingeist ein röthliches Oel übergehen, welches wahrscheinlich dem Azobenzid analog ist, DEVILLE, Anilin und Azobenzoen hält, MUSPRATT u. HOFEMANN. — 4. Verwandelt sich beim Leiten durch glühenden Baryt in Anilin und Kohlensäure ($C^{14}NH^7O^4 = C^{12}NH^7 + 2CO^2$). MUSPRATT u. HOFFMANN. — 5. Gibt mit Hydrothionammoniak Toluidin.

Löst sich sehr leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Nitrokern $C^{14}X^2H^6$.

Binitrotoluol.

$C^{14}N^2H^6O^8 = C^{14}X^2H^6$.

DEVILLE (1841). *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 175; *J. pr. Chem.* 25, 341; *Pharm. Centr.* 1842, 199.
CAHOURS. *Compt. rend.* 24, 555.

Binitrobenzoen, Nitrobenzoenèse.

Entsteht bei längerem Kochen von Toluol mit rauchender Salpetersäure, DEVILLE, oder beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure. CAHOURS.

Krystallisirt aus Weingeist in langen, stark glänzenden Nadeln und 2- u. 2-gliedrigen Säulen. Schmilzt bei 71°, beim Erkalten strahlig erstarrend. Sehr hart und spröde. Gibt bei starkem Erhitzen Dämpfe, die in der Nachbarschaft sublimiren. Kocht bei 300° unter Färbung und Hinterlassung eines bedeutenden Rückstandes.

			Deville.
14 C	84	46,16	46,1
2 N	28	15,39	15,5
6 H	6	3,30	3,5
8 O	64	35,15	34,9
$C^{14}N^2H^6O^8$	182	100,00	100,0

In Kali gelöst gibt es mit Salzsäure ein rothbraunes Pulver. Deville.

Gibt mit Hydrothionammoniak Nitrotoluidin. Cahours.

Löst sich wenig in Wasser, selbst in Salpetersäure haltendem.

Nitrokern. $C^{14}X^3H^5$.

Chrysanissäure.

$$C^{14}N^3H^5O^{14} = C^{14}X^3H^5,O^2.$$

Cahours (1849). *Compt. rend.* 28, 385; *N. Ann. Chim. Phys* 27, 454; *Ann. Pharm.* 79, 308; *J. pr. Chem.* 49, 274; *Pharm. Centr.* 1849, 309.

Acide chrysanisique.

Bildung. Entsteht beim Einwirken von rauchender Salpetersäure auf Anissäure neben Bi- und Trinitranisol (VI, 205).

Darstellung. Man erhält 1 Th. ganz trockner Anissäure mit $2^1/_2$ Th. rauchender Salpetersäure $^1/_2$ — $^3/_4$ St. in sehr schwachem Kochen und giefst dann zu der etwas dicken Flüssigkeit das 20fache Volum Wasser; es scheidet sich ein gelbes Oel ab, welches bald zur festen Masse erstarrt, die aus einem Gemenge von Chrysanissäure mit Bi- und Trinitranisol besteht und als feines Pulver auf dem Filter mit Ammoniak gewaschen wird, welches mit 2- oder 3-fachem Maafs Wasser verdünnt ist, wodurch die Säure ausgezogen wird; die ammoniakalische Flüssigkeit gibt nach dem Eindampfen auf $^1/_3$ beim Erkalten braune Nadeln des Ammoniaksalzes. Diese werden in Wasser gelöst, mit verdünnter Salzsäure zersetzt, die ausgeschiedenen gelben Flocken auf dem Filter gesammelt, wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Fliefspapier getrocknet, in heifsem Weingeist gelöst und die beim Erkalten der Lösung krystallisirten Schuppen getrocknet.

Kleine goldgelbe glänzende rhombische Tafeln. Schmilzt beim behutsamen Erwärmen und erstarrt beim Erkalten krystallisch; gibt bei stärkerer Hitze gelben Dampf, der sich zu kleinen sehr glänzenden Krystallschuppen verdichtet.

			Cahours.
14 C	84	34,57	34,54
3 N	42	17,28	17,48
5 H	5	2,06	2,00
14 O	112	46,09	45,98
$C^{14}N^3H^5O^{14}$	243	100,00	100,00

Isomer mit Trinitranisol.

Zersetzungen. 1. Verwandelt sich beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure in Pikrinsäure. — 2. Liefert beim Destilliren mit wässrigem Chlorkalk Chlorpikrin. — 3. Wird durch Kochen mit Kali in eine braune Materie zersetzt.

Verbindungen. Löst sich nicht merklich in kaltem Wasser, wenig in heifsem, beim Erkalten krystallisirend.

Chrysanissaures Ammoniak. — Die Lösung der Säure in verdünntem Ammoniak wird im Wasserbade eingedampft; beim Erkalten krystallisiren kleine braune stark glänzende Nadeln. Schönere Krystalle erhält man beim freiwilligen Verdunsten der Lösung.

			Cahours.
14 C	84	32,32	32,72
4 N	56	11,54	21,29
8 H	8	3,08	3,14
14 O	112	43,06	42,85
$C^{14}N^3H^4(NH^4)O^{14}$	260	100,00	100,00

Chrysanissaures Kali. — Man sättigt die Säure mit nicht überschüssigem Kali. Sehr leicht löslich.

Das Ammoniaksalz erzeugt in *Zink*salzen einen blassgelben, in salpetersaurem *Kobaltoxydul* einen grüngelben gallertartigen Niederschlag, in salpetersaurem *Bleioxyd* reichliche chromgelbe Flocken, in *Eisenoxyd*salzen einen blassgelben, in *Kupferoxyd*salzen einen grüngelben gallertartigen Niederschlag, in *Sublimat*lösung gelbrothe Flocken, die bei verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit erscheinen.

Chrysanissaures Silberoxyd. — Das Ammoniaksalz gibt mit salpetersaurem Silberoxyd schöne gelbe Flocken, welche mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet werden.

			Cahours.
14 C	84	24,10	23,97
3 N	42	12,00	
4 H	4	1,14	1,20
Ag	108	30,85	30,90
14 O	112	32,01	
$C^{14}N^3H^4AgO^{14}$	350	100,00	

Die Chrysanissäure löst sich kaum in kaltem, aber so reichlich in kochendem *Weingeist*, dass die Lösung beim Erkalten gesteht. Sie löst sich in *Aether*, besonders in heifsem, und krystallisirt beim Verdunsten der Lösung in stark glänzenden Blättern.

Chrysanisvinester.

$$C^{18}N^3H^9O^{14} = C^4H^5O,C^{14}X^3H^4O.$$

Man sättigt die Lösung der Säure in Weingeist mit trocknem Salzsäuregas, lässt einige Zeit gelinde kochen und fügt dann Wasser hinzu, wäscht den entstandenen Niederschlag zuerst mit ammoniakhaltigem, darauf mit reinem Wasser, löst in kochendem Weingeist und lässt erkalten.

Prächtig goldgelbe durchsichtige Krystallblättchen. Schmilzt bei ungefähr 100°.

			Cahours.
18 C	108	39,85	39,65
3 N	42	15,49	15,27
9 H	9	3,32	3,33
14 O	112	41,34	41,75
$C^{18}N^3H^9O^{14}$	271	100,00	100,00

Löst sich in warmem *Aether*.

Sauerstoffnitrokern $C^{14}XH^5O^2$.

Nitrosalicylige Säure.

$C^{14}NH^5O^8 = C^{14}XH^5O^2,O^2$.

PAGENSTECHER (1834). *Repert.* 49, 337; *Ann. Chim. Phys.* 69, 331; *Pharm. Centr.* 1835, 137
LÖWIG. *Pogg.* 36, 394; *Pharm. Centr.* 1836, 61.
LÖWIG u. WEIDMANN. *Pogg.* 46, 57; *Pharm. Centr.* 1839, 131.
HEERLEIN. *J. pr. Chem.* 32, 70; *Pharm. Centr.* 1844, 600.
BERTAGNINI. *Ann. Pharm.* 85, 196.

Nitrosalicid, *Nitrospiroilsäure*, *Spiräasalpetersäure*, *Spiroylsäure* (LÖWIG).

Bildung und Darstellung. Man erwärmt salicylige Säure mit nicht überschüssiger, mäfsig starker Salpetersäure und krystallisirt die beim Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse aus Weingeist.

Eigenschaften. Goldgelbe zarte durchsichtige Nadeln. Fast geruchlos, anfangs wenig schmeckend, dann im Schlunde kratzend und zum Husten reizend. Schmilzt beim Erhitzen, beim Erkalten krystallisch erstarrend; sublimirt in starker Hitze zum Theil unzersetzt, wenig Kohle lassend. Färbt Lackmuspapier tief gelb, nicht roth. Die Lösungen färben Haut und Nägel bleibend gelb.

			LÖWIG.	LÖWIG u. WEIDM.
14 C	84	50,73	51,05	49,16
N	14	8,39		8,43
5 H	5	2,96	3,46	3,42
8 O	64	37,92		38,99
$C^{14}NH^5O^8$	167	100,00		100,00

Isomer mit Nitrobenzoesäure.

Zersetzungen. 1. Gibt bei längerem Erwärmen mit Salpetersäure Pikrinsäure. — 2. Kalium mit der Säure über Quecksilber ganz wenig erwärmt, zersetzt sie unter der heftigsten Feuerentwicklung und Zertrümmerung des Gefäfses, indem sich ein Gemenge von kohlensaurem und salicyligsaurem Kali bildet [? L.]. LÖWIG. — 3. Die weingeistige Lösung mit Ammoniak und Hydrothion gesättigt färbt sich dunkelbraunroth; Wasser fällt daraus nur wenige Flocken, Salzsäure aber einen starken rothbraunen harzigen Niederschlag, welcher mehrmals in Weingeist und Aether gelöst und dann im Wasserbade getrocknet 33 bis 34 Proc. Schwefel hält. HEERLEIN.

Verbindungen. Die Säure zieht an der Luft Feuchtigkeit an und färbt sich dadurch tief gelb. Löst sich nur wenig in Wasser.

Löst sich in der Wärme reichlich in wässrigem zweifach-schwefligsaurem Ammoniak, Kali oder Natron. Die Verbindung mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak scheint nicht zu krystallisiren, die mit zweifach-schwefligsaurem Natron scheidet sich beim Erkalten der warmen Lösung in zusammengewachsenen goldgelben Nadeln aus, die in Wasser löslich, in Weingeist unlöslich sind. Die Kaliverbindung scheint löslicher zu sein. BERTAGNINI.

Die *nitrosalicyligsaure Salze* sind gelb oder rothgelb gefärbt. Beim Erhitzen verpuffen sie lebhaft, kohlensaures oder reines Oxyd lassend.

Nitrosalicyligsaures Ammoniak. — Die Säure löst sich leicht in Ammoniak. Die dunkelblutrothe Lösung lässt beim Verdunsten einen dunkelgelben Rückstand, der mit Kali sogleich Ammoniak entwickelt, PAGENSTECHER, LÖWIG, und beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen etwas Ammoniak und ein ölförmiges Destillat liefert. LÖWIG.

Die fixen *Alkalien* verbinden sich leicht mit der Säure, die dunkelgelbe Lösung liefert beim Verdunsten kleine Krystalle, die in Weingeist, nicht in Aether löslich sind. LÖWIG. Das *Natron*salz liefert beim Verdunsten feine seidenglänzende, safrangelbe Nadeln. PAGENSTECHER, LÖWIG.

Nitrosalicyligsaurer Baryt. — Die Säure wird in Barytwasser gelöst, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt und das rothgelbe Filtrat abgedampft. Rothgelbe Krystallblätter. In Wasser löslich.

	Bei 100°.		LÖWIG u. WEIDMANN.
BaO	76,6	31,32	32,9
$C^{14}NH^4O^7$	168	68,68	
$C^{14}NH^4BaO^8$	244,6	100,00	

Nitrosalicyligsaures Bleioxyd. — Bleizucker durch das Barytsalz gefällt gibt einen dunkelgelben Niederschlag; das Filtrat reagirt sauer.

	Bei 100°.		LÖWIG u. WEIDMANN.
9 PbO	1006,2	85,69	84,73
$C^{14}NH^4O^7$	168	14,31	
$C^{14}NH^4O^7,9PbO$	1174,2	100,00	

Die Lösung des Natronsalzes fällt Kupfersalze hellgrün, färbt Eisenoxydsalze kirschroth. PAGENSTECHER, LÖWIG.

Die Säure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Nitrosalicylsäure.

$$C^{14}NH^5O^{10} = C^{14}XH^5O^2,O^4.$$

FOURCROY u. VAUQUELIN (1806). *Ann. Chim.* 55, 303. — *N. Gehl.* 2, 236.
CHEVREUL. *Ann. Chim.* 72, 131.
BUFF. *Schw.* 51, 38; 54, 163.
DUMAS. *Ann. Chim. Phys.* 63, 270; *Ann. Pharm.* 9, 79; *Pogg.* 29, 96. — *N. Ann. Chim.* 2, 224; *Ann. Pharm.* 39, 350; *J. pr. Chem.* 24, 211.
MARCHAND. *J. pr. Chem.* 26, 385; *Pharm. Centr.* 1842, 883.
PROCTER. *N. J. Pharm.* 3, 285; *Pharm. Centr.* 1843, 700.
CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 7, 225; *Ann. Pharm.* 48, 61; *J. pr. Chem.* 29, 198.
PIRIA. *Ann. Pharm.* 56, 35.
GERHARDT. *N. Ann. Chim. Phys.* 7, 225; *J. pr. Chem.* 28, 84.
STENHOUSE. *Phil Mag. J.* 33, 231; *Ann. Pharm.* 70, 253; *J. pr. Chem.* 45, 192; *Pharm. Centr.* 1848, 829.
H. MAJOR. *Das chem. Laboratorium der Univ. Christiania* 1854, S. 84.

CHEVREUL's flüchtige Säure aus Indig oder *künstliches Bitter im Minimum der Säure*, *künstliche Indigsäure*, *Indigsäure*, *Acide indigotique*, *Acide anilique*, *Anilsalpetersäure*, *Nitrospiroylsäure*, *Anilotinsäure*.

Von FOURCROY u. VAUQUELIN entdeckt und für Benzoesäure gehalten. Von BUFF (1827) zuerst näher untersucht.

Bildung. 1. Beim Einwirken von erhitzter mäfsig verdünnter Salpetersäure auf Indigblau. FOURCROY u. VAUQUELIN, CHEVREUL. — 2. Beim

Einwirken von rauchender Salpetersäure auf Salicylsäure. GERHARDT. — 3. Beim Einwirken von kalter verdünnter Salpetersäure auf Salicin unter gleichzeitiger Bildung von Helicin. PIRIA, MAJOR.

Darstellung. 1. Man trägt n ein kochendes Gemisch von 1 Th. rauchender Salpetersäure und 10 bis 15 Th. Wasser allmälig Indigpulver, so lange noch dabei Gasentwicklung erfolgt (bei stärkerer Säure, wie sie CHEVREUL anwandte, entsteht viel Pikrinsäure und künstliche Gerbsäure), kocht noch einige Zeit unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, filtrirt heifs, entzieht dem braunrothen Rückstand, welcher unzersetzten Indig, eine braunrothe Materie (deren Menge um so weniger beträgt, je reiner der Indig war) und Nitrosalicylsäure enthält, die letztere durch wiederholtes Auskochen mit reinem, zuletzt mit salpetersäurehaltigem Wasser und lässt die vereinigten gelben Filtrate erkalten. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Flocken von unreiner Nitrosalicylsäure werden ausgepresst, in heifsem Wasser gelöst, die hierbei sich erhebenden öligen Tropfen mit Fliefspapier fortgenommen, die warme Lösung von den zu Boden gefallenen Unreinigkeiten abgegossen (aus denen sich durch heifses Wasser noch viel Nitrosalicylsäure ausziehen lässt) und erkalten gelassen, die in Nadeln angeschossene Nitrosalicylsäure in viel heifsem Wasser gelöst und zu der Lösung allmälig kohlensaures Bleioxyd gesetzt, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt und die Flüssigkeit trübe bleibt, nachdem die bei jedem Zusetzen sich bildende braune Haut fortgenommen ist (bei überschüssigem kohlensauren Bleioxyd fällt ein basisches Salz und eine Bleiverbindung des die Säure verunreinigenden Harzes nieder). Das warme Filtrat trübt sich und setzt nach einigen Minuten rothe Tropfen ab, die davon abgegossene Lösung scheidet nach 12 Stunden ziemlich viel nitrosalicylsaures Bleioxyd aus, welches umkrystallisirt wird; die Mutterlauge liefert noch viel Salz. Die warme wässrige Lösung des Bleisalzes wird durch Schwefelsäure zersetzt; aus der Flüssigkeit krystallisirt die Nitrosalicylsäure in schwach gelblichen Nadeln. Ganz farblose Krystalle erhält man durch Zersetzen der trüben Lösung des Bleisalzes durch Salpetersäure. CHEVREUL, BUFF, MARCHAND.

2. Man übergiefst in einem mit kaltem Wasser umgebenen Gefäfs Salicylsäure mit rauchender Salpetersäure unter fleifsigem Umrühren, bis frische Säuremengen nicht mehr einwirken, wäscht die entstandene rothgelbe harzige Masse mit kaltem Wasser, löst in kochendem und lässt durch Erkalten krystallisiren. GERHARDT, MARCHAND.

3. Man zersetzt Methylnitrosalicylsäure durch Kochen mit Kali, übersättigt die braunrothe Flüssigkeit mit schwacher Salzsäure und lässt die ausgeschiedenen Flocken der Säure krystallisiren. CAHOURS.

4. Man schüttelt 1 Th. gepulvertes Salicin mit 10 Th. Salpetersäure von 20° Bm., bis Alles gelöst ist, und lässt die Lösung bei 10—15° in einer verschlossenen Flasche stehen; nach einiger Zeit scheiden sich Krystalle aus, die sich nach 8 Tagen noch vermehren und sich in Aether gröfstentheils lösen, Helicin lassend. Die ätherische Lösung gibt beim Verdunsten schwach gelblich gefärbte Krystalle von Nitrosalicylsäure. H. MAJOR. PIRIA erhielt auf diese Weise in offnen Gefäfsen neben Helicin nur Spuren von Nitrosalicylsäure (Anilotinsäure).

Eigenschaften. Farblose Nadeln von bitterm, herben, schwach

sauren Geschmack, säuerlich stechenden Geruch und schwach saurer Reaction. Chevreul, Buff. Schmilzt bei gelindem Erhitzen und krystallisirt beim Erkalten in 6seitigen Tafeln. Sublimirt schon bei gelinder Wärme und lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung völlig verflüchtigen.

			Buff.	Dumas.	Marchand. a.	b.	c.	d.	Gerhardt.	Cahours.
14 C	84	45,90	46,27	45,73	45,49	45,27	45,88	45,88	45,32	45,55
N	14	7,65	7,48	7,78		7,67	7,69	7,70		7,55
5 H	5	2,73	2,11	2,76	2,75	2,94	2,76	2,81	2,83	2,98
10 O	80	43,72		43,73		44,11	43,67	43,61		43,92
$C^{14}NH^5O^{10}$	183	100,00	100,00	100,00		100,00	100,00	100,00		100,00

Die von Buff und Dumas analysirte Säure war aus Indig dargestellt, Marchand trocknet die Säure bei gewöhnlicher Temperatur a, bei 150° b und bei 230°, c; d war aus Salicylsäure dargestellt, ebenso die von Gerhardt untersuchte. Cahours stellt die Säure aus Gaultheriaöl dar.

Zersetzungen. 1. Wird bei raschem Erhitzen theilweise zersetzt, indem Kohlensäure und Stickgas entweichen und viel Kohle zurückbleibt, die an der Luft rasch verbrennt. Chevreul. — 2. Entzündet sich, an der Luft erhitzt, sehr leicht und verbrennt mit stark rufsender Flamme. Buff. — 3. Die trockne Säure wird von trocknem *Chlorgas* nicht zersetzt. Buff. Chlorgas in die heifse wässrige Lösung geleitet, verwandelt sie in einigen Tagen in Chloranil. Stenhouse. — 4. Beim Kochen mit *chlorsaurem* Kali und *Salzsäure* entsteht sogleich Chloranil und Kohlensäure. Stenhouse, Hoffmann. Beim Kochen mit *Chlorkalk* erzeugt sich nach einigen Minuten Chlorpikrin (aber nicht unter 100°). Stenhouse (*Ann. Pharm.* 78, 5). — 5. Concentrirte *Salpetersäure* zersetzt die Nitrosalicylsäure beim Kochen in Oxalsäure und Pikrinsäure. Buff. — 6. Heifses Vitriolöl gibt eine braune Lösung, aus welcher Wasser braune Flocken fällt. — 7. In Berührung mit Wasserstoff im Ausscheidungszustande löst sich die Säure in Wasser mit blutrother Farbe auf und setzt nach einiger Zeit purpurrothe Flocken ab. Buff. — 8. Beim Kochen mit Hydrothionammoniak wird sie kräftig zersetzt, ähnlich wie Nitronaphtalin. Piria.

Verbindungen. Mit *Wasser*.

Gewässerte Nitrosalicylsäure. — Farblose Nadeln, Chevreul, Buff, ist sie in feuchtem Zustande gelblich, so zeigt dies eine Verunreinigung durch Pikrinsäure an, Dumas. Verliert bei langem Aussetzen an trockne Luft 2 At. Wasser, im Vacuum bei 100° verliert sie 10,72 Proc., bei 150° 11,6 Proc., indem zugleich Säure verdampft. Marchand. (Die Rechnung verlangt für 2 At. Krystallwasser einen Verlust von 8,95 Proc.)

		Krystallisirt.	Marchand. a.	b.
14 C	84	41,69	42,74	41,43
N	14	6,96		
7 H	7	3,48	3,57	3,57
12 O	96	47,77		
$C^{14}NH^5O^{10} + 2Aq$	201	100,00		

a war aus Indig, b aus Salicylsäure dargestellt.

Wässrige Nitrosalicylsäure. — Die Säure löst sich in 1000 Th. kaltem Wasser, in heifsem in jedem Verhältniss. Die Lösung ist farblos. Buff.

Die *neutralen nitrosalicylsauren Salze* sind $C^{14}XH^3M^2O^6$, sie sind meist gelb gefärbt, entzünden sich beim Erhitzen ohne eigentliche Verpuffung und brennen ab wie Schiefspulver. Sie röthen stark die Eisenoxydsalze.

Nitrosalicylsaures Ammoniak. — Man sättigt die Säure mit Ammoniak und überlässt die heifs gesättigte Lösung dem freiwilligen Verdunsten. Schöne goldgelbe oder pomeranzengelbe Nadeln. Wasserfrei. Entwickelt beim Erhitzen Ammoniak, später sublimirt sich freie Säure.

			DUMAS.	MARCHAND.
14 C	84	42	42,1	41,80
2 N	28	14	13,7	14,34
8 H	8	4	4,1	4,06
10 O	80	40	40,1	39,80
$C^{14}XH^4(NH^4)O^6$	200	100	100,0	100,00

Nitrosalicylsaures Kali. — Die Säure wird in wässrigem Kali aufgelöst (wenn sie nicht ganz rein ist, färbt sich die Flüssigkeit braun); die eingedampfte Lösung erstarrt zum seidenglänzenden Krystallgewebe, welches mit kaltem Wasser gewaschen und ausgepresst hellgelbe Krystalle liefert. Löst sich leicht in kochendem, wenig in kaltem Wasser und in Weingeist. MARCHAND. CHEVREUL erhielt das Salz in rothen Krystallen, BUFF in pomeranzengelben Nadeln.

			MARCHAND.
KO	47,2	21,34	21,32
$C^{14}NH^4O^9$	174	78,66	
$C^{14}XH^4KO^6$	121,2	100,00	

Nitrosalicylsaures Natron. — Gelbe, in Wasser lösliche Krystalle.

Nitrosalicylsaurer Baryt. — a. *Neutraler*. — 1. Durch anhaltendes Erhitzen des Salzes b. MARCHAND. — 2. Durch Kochen von b mit Barytwasser. MARCHAND. — 3. Durch Fällen der heifsen wässrigen Lösung von b mit Ammoniak. BUFF. — Gelbes Pulver, dem chromsauren Bleioxyd ähnlich. Löst sich kaum in kaltem, etwas mehr in heifsem Wasser. BUFF.

			BUFF.	MARCHAND.
2 BaO	153,2	41,15	41,04	41,26
$C^{14}NH^3O^8$	165	44,32		
6 HO	54	14,53		
$C^{14}XH^3Ba^2O^6 + 6\,Aq$	372,2	100,00		

b. *Saurer*. — Man kocht die wässrige Säure mit kohlensaurem Baryt und lässt die heifs filtrirte Lösung erkalten. Wenn die Säure nicht rein war, so bleibt dem ungelösten kohlensauren Baryt ein gelbes Pulver beigemengt. MARCHAND. — Schöne büschelförmig vereinigte glänzende Nadeln. BUFF, MARCHAND. Hält 5 At. Wasser, von denen 4 bei 200° entweichen, das fünfte erst bei der Zersetzung. Zersetzt sich bei schwacher Glühhitze ohne Verpuffung unter starkem Aufblähen, indem sehr kohlenhaltige pyrophorische Massen auswachsen, die an der Luft sogleich zu kohlensaurem Baryt verbrennen. MARCHAND.

	Bei 200°.		Marchand aus Indig.	Marchand aus Salicylsäure.
BaO	76,6	29,51	30,34	30,56
$C^{14}NH^4O^9$	174	75,52		
HO	9	3,47		
$C^{14}NH^4BaO^{10} + Aq$	259,6	100,00		

	Krystallisirt.		Marchand.
BaO	76,6	25,92	25,57
$C^{14}NH^4O^9$	174	58,87	
HO	9	3,04	
4 HO	36	12,17	12,67
$C^{14}NH^4BaO^{10} + 5Aq$	295,6	100,00	

Nitrosalicylsaurer Strontian, *Kalk* und *Bittererde* sind gelb und leicht in Wasser löslich. Buff.

Nitrosalicylsaures Bleioxyd. — a. *Neutrales.* — Man behandelt das Salz c mit heifsem Ammoniak. Dunkelgelbes, sehr feines Pulver, völlig unlöslich. Buff, Dumas.

			Buff.	Dumas.
2 PbO	223,6	56,24	56,14	55,3
$C^{14}NH^4O^9$	174	43,73		
$C^{14}NH^3Pb^2O^{10} + Aq$	397,6	100,00		

b. *Zweidrittel.* — Fügt man salpetersaures Bleioxyd zu einer heifsen Lösung von überschüssigem nitrosalicylsauren Kali, so scheiden sich bald zarte tiefgelbe Nadeln aus, die in kaltem und heifsem Wasser unlöslich, aber in freier Nitrosalicylsäure löslich sind. Entsteht weniger rein beim Digeriren der wässrigen Säure mit kohlensaurem Bleioxyd. Buff.

			Buff.	Dumas.
3 PbO	335,4	49,08	51,03	50
2 $C^{14}NH^4O^9$	348	50,92		
3 PbO,2$C^{14}NH^4O^9$	683,4	100,00		

c. *Saures.* — 1. Man fällt allmälig überschüssiges heifses wässriges salpetersaures Bleioxyd mit nitrosalicylsaurem Kali. — 2. Man setzt zu heifser wässriger Nitrosalicylsäure so lange kohlensaures Bleioxyd, bis das Aufbrausen langsam erfolgt und sich einige gelbe Flocken ausscheiden; beim Erkalten der heifsen filtrirten Flüssigkeit scheidet sich das Salz in Krystallen aus. — Nach 1. blassgelber voluminoser Niederschlag, der nach dem Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen als blassgelbe krystallische Masse erscheint. Nach 2. gelbe undeutliche Krystalle. In Wasser etwas leichter löslich als die freie Säure, so dass aus der Lösung durch Salpetersäure die Nitrosalicylsäure gefällt wird. Buff.

			Buff. 1.	Buff. 2.
PbO	111,8	37,92	37,38	36,43
$C^{14}NH^4O^9$	174	59,02		
HO	9	3,06		
$C^{14}XH^4PbO^6 + Aq$	294,8	100,00		

Nitrosalicylsaures Eisenoxyd. — Die wässrige Säure gibt mit Eisenoxyd eine hyacinthrothe Lösung und röthet die Eisenoxydsalze. CHEVREUL. Das nitrosalicylsaure Eisenoxyd krystallisirt in dunkelrothen, fast schwarzrothen Nadeln, wenig in kaltem Wasser mit blutrother Farbe löslich. BUFF.

Nitrosalicylsaures Kupferoxyd. — Die wässrige Säure löst sehr leicht Kupferoxyd, das Salz ist nur in heifsem Wasser löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder in grünnen Flocken ab. BUFF.

Nitrosalicylsaures Quecksilberoxydul. — Das Kalisalz gibt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen blassgelben Niederschlag, der nur schwierig durch Salzsäure zersetzt wird. Unlöslich in kaltem, wenig löslich in heifsem Wasser. BUFF.

			BUFF.
Hg^2O	208	44,06	43,26
$C^{14}NH^4O^9 + 10HO$	264	55,94	
$C^{14}XH^4Hg^2O^6 + 10Aq$	472	100,00	

Nitrosalicylsaures Silberoxyd. — Die wässige Säure löst in der Siedhitze Silberoxyd auf, die Lösung schwärzt sich bei zu langem Kochen. CHEVREUL. Weder Nitrosalicylsäure noch nitrosalicylsaures Kali fällen salpetersaures Silberoxyd. Nitrosalicylsaures Ammoniak erzeugt in salpetersaurem Silberoxyd einen hellgelben Niederschlag, der sich ziemlich leicht in kochendem Wasses auflöst; die Lösung effloresсirt etwas beim Abdampfen. DUMAS, MARCHAND. Hellrothe kleine Nadeln, in kaltem Wasser schwer löslich. BUFF. Strohgelbe, sternförmig vereinigte Nadeln, MARCHAND; am Licht sich dunkler färbend, MAJOR.

			DUMAS.	MARCHAND.	MAJOR.
Ag	108,1	37,26	36,66	36,80	37,05
14 C	84	28,95	29,22	29,00	29,20
N	14	4,83		4,45	
4 H	4	1,38	1,56	1,54	1,50
10 O	80	27,58		28,21	
$C^{14}XH^4AgO^6$	294,1	100,00		100,00	

Verpufft nicht beim Erhitzen, sondern wächst baumförmig aus unter Bildung von Kohlensilber, welches reines Silber lassend verbrennt. MARCHAND.

Die Säure löst sich in *Weingeist*, beim Kochen in jedem Verhältniss.

Methylnitrosalicylsäure.

$$C^{16}NH^7O^{10} = C^2H^3O,C^{14}XH^4O^9.$$

CAHOURS (1844). *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 345; *Pharm Centr.* 1844, 438.

Nitrosalicylformester, *Anilate* oder *indigotate de methylène.*

Man fügt rauchende Salpetersäure zu Methylsalicylsäure, welche abgekühlt wird, damit kein Spritzen stattfindet. Die Flüssigkeit gesteht bald zu einer Krystallmasse, aus welcher durch kochendes Wasser die freie Salpetersäure ausgezogen wird und die durch 2- bis 3malige Krystallisation aus Weingeist gereinigt wird. CAHOURS.

Gelbliche sehr zarte Nadeln. Schmilzt bei 88 bis 90°. Lässt sich bei behutsamem Erwärmen gröfstentheils unzersetzt verflüchtigen.

			Cahours.
16 C	96	48,73	48,53
N	14	7,10	7,27
7 H	7	3,55	3,55
10 O	80	40,62	40,65
$C^{16}NH^7O^{10}$	197	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Fügt man allmälig einen kleinen Ueberschuss von rauchender Salpetersäure zu Methylnitrosalicylsäure, so löst sie sich unter lebhafter Einwirkung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Kühlt man dabei nicht ab, sondern erwärmt zuletzt noch wenig, so trübt sich die Flüssigkeit und setzt Oeltropfen ab, die, wenn man mit Erwärmen aufhört, wenn sie sich nicht mehr vermehren, beim Erkalten eine gelbe harzige Masse bilden, welche in heifsem Weingeist gelöst, beim Erkalten fast völlig in blassgelben Nadeln anschiefst, die bei 95° schmelzen und beim Erkalten eine gelbe strahlige Masse bilden, die beim behutsamern starken Erhitzen in blassgelben zarten Nadeln sublimirt und sich wenig in kaltem Wasser mit schwacher Färbung löst, reichlicher in heifsem Wasser, daraus in zarten langen, kaum gefärbten Säulen anschiefsend, so wie in Weingeist und Aether, besonders in heifsem. Weder die wässrige Lösung, noch die nach Zersetzung mit Kali erhaltene Säure röthet Eisenoxydsalze. Die Krystalle halten 43,40 Proc. C, 9,57 N und 3,28 H, sind also ein Gemenge von Methylnitrosalicyl- und Methylbinitrosalicyl-Säure. Cahours. Eine ähnliche Substanz erhielt Procter beim Kochen von Gaultheriaöl mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht.

2. Gibt beim Kochen mit *Kalilauge* nitrosalicylsaures Kali und Holzgeist. Cahours.

3. Löst sich nicht sogleich in *Ammoniak*, aber nach 3 Wochen erhält man eine gelbrothe Lösung, welche Nitrosalicylamid hält. Cahours.

Verbindungen. 1. Löst sich sehr wenig in *Wasser;* schmilzt in kochendem und die Flüssigkeit setzt beim Erkalten sehr feine blassgelbe Nadeln ab. — 2. Löst sich leicht in *Kali* oder *Natron* zu methylnitrosalicylsauren Salzen. Cahours.

Löst sich ziemlich leicht in kochendem *Weingeist;* die Lösung gesteht beim Erkalten. Cahours.

Aethylnitrosalicylsäure.

$$C^{18}NH^9O^{10} = C^4H^5O,C^{14}NH^4O^9.$$

Cahours (1844). *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 367.

Nitrosalicylvinester, Ether indigotique.

Fügt man allmälig unter guter Abkühlung rauchende Salpetersäure zu Salicylvinester, so entsteht eine rothe Flüssigkeit, aus welcher Wasser ein schweres Oel fällt, welches nach einiger Zeit zu einer gelblichen Masse erstarrt. Das Oel bleibt zuweilen mehrere Tage lang flüssig, erstarrt aber sogleich, wenn man einige Tropfen Ammoniak zusetzt, um die freie Säure zu sättigen. Wird die feste Masse wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen und in heifsem Weingeist gelöst, so scheiden sich beim Verdunsten gelbe seidenglänzende Krystalle aus, welche wiederholt umkrystallisirt werden.

Gelbliche Nadeln, der Methylnitrosalicylsäure äufserst ähnlich. Schmilzt in kochendem Wasser und erstarrt wieder beim Erkalten.

			CAHOURS.
18 C	108	51,19	50,94
N	14	6,64	6,64
9 H	9	4,26	4,31
10 O	80	37,91	38,11
$C^{18}NH^9O^{10}$	221	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Gibt beim Erhitzen mit Kali oder Natron Nitrosalicylsäure und Weingeist. — 2. Wird von Ammoniak nicht sogleich aufgelöst, aber in verschlossenen Flaschen damit hingestellt, löst es sich allmälig auf, indem Nitrosalicylamid und Weingeist entsteht.

Verbindungen. Löst sich in kaltem Kali oder Natron unter Bildung von äthylnitrosalicylsauren Salzen.

Anhang zu Nitrosalicylsäure.

Nitroxybenzoesäure.

$$C^{14}NH^5O^{10} = C^{14}XH^5O^2,O^4.$$

GERLAND. *Ann. Pharm.* 91, 192; *Pharm Centr.* 1854, 829.

Man behandelt Oxybenzoesäure mit Salpetersäure von 1,36 spec. Gew., verdampft die überschüssige Salpetersäure im Wasserbade; die Lösung des gelben Rückstands in heifsem Wasser gibt schöne gelbe rhombische Krystalle von widrig bitterm Geschmack, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt werden.

			GERLAND.
14 C	84	45,90	45,95
N	14	7,65	
5 H	5	2,73	3,17
10 O	80	43,72	
$C^{14}NH^5O^{10}$	183	100,00	

Bildet beim Einwirken starker Salpetersäure Substitutionsproducte, in denen 2 oder 3 At. H durch NO^4 vertreten sind, und die beim Erhitzen sehr heftig verpuffen. — Wird durch Hydrothionammoniak unter Abscheidung von Schwefel zersetzt.

Die Säure löst sich leicht in heifsem Wasser. Auch die verdünnten Lösungen sind stark gelb gefärbt.

Sie treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus und bildet krystallisirbare Salze.

Nitroxybenzoesaures Kali. — Krystallisirt leicht in schönen gelben glänzenden, dem pikrinsauren Kali sehr ähnlichen Säulen oder Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in kochendem Wasser. Verliert bei 100° Krystallwasser.

			GERLAND.
KO	47,2	21,34	21,62
$C^{14}NH^4O^5$	174	78,66	
$C^{14}NH^4KO^6$	121,2	100,00	

Zersetzt sich beim Erhitzen mit schwacher Verpuffung.

Sauerstoffnitrokern $C^{14}X^2H^4O^2$.

Binitrosalicylsäure.

$C^{14}N^2H^4O^{14} = C^{14}X^2H^4O^2,O^4$.

CAHOURS (1849). *N. Ann. Chim. Phys.* 25, 11; *Ann. Pharm.* 69, 232; *J. pr. Chem.* 46, 325; Ausz. *Compt. rend.* 27, 485; *Pharm. Centr.* 1849, 163. STENHOUSE. *Phil. transact.* 1851, 143; *Ann. Pharm.* 78, 1; *Pharm. Centr.* 1851, 434.

Nitropopulinsäure, *Acide nitrosalicylique binitré.*

Bildung. 1. Beim Einwirken von Salpeterschwefelsäure auf Methylsalicylsäure. CAHOURS. — 2. Beim Erwärmen des wässrigen Extractes der Zweige von *populus balsamifera* oder *populus nigra* mit verdünnter Salpetersäure. STENHOUSE.

Darstellung. 1. *Aus Methylbinitrosalicylsäure.* — Kocht man Methylbinitrosalicylsäure einige Minuten mit starker Kalilauge, so entsteht eine braunrothe Lösung und beim Erkalten scheidet sich rothes binitrosalicylsaures Kali aus. Dieses, oder das daraus durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure erhaltene gelbe Salz wird mit rauchendem Vitriolöl bei weniger als 50° behandelt, wobei schwefelsaures Kali entsteht; wird aus der Lösung die Binitrosalicylsäure durch kaltes Wasser gefällt. CAHOURS.

2. *Aus Nitropopulinsänre.* — Zerschnittene Zweige von *populus balsamifera* oder *populus nigra* werden mit kochendem Wasser erschöpft, die dunkelbraune bittre Flüssigkeit zum Extract abgedampft, und dieses 24 Stunden mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, wobei viel salpetrige Dämpfe mit angenehm aromatischem Geruch entweichen. Beim Kochen würde nur Pikrinsäure entstehen. Die Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in viel heifsem Wasser gelöst, nach dem Erkalten, wobei sich viel Harz ausscheidet, welches mit Salpetersäure behandelt noch viel Binitrosalicylsäure gibt, durch ein Tuch colirt, die klare Flüssigkeit im Wasserbade concentrirt und nach dem Erkalten mit kohlensaurem Kali genau neutralisirt, wobei sich allmälig pikrinsaures und binitrosalicylsaures Kali in Krystallen ausscheiden, während oxalsaures und salpetersaures Kali gelöst bleiben. Die Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen, ausgepresst, mit etwas kaltem verdünnten kohlensauren Kali verrieben, welches das binitrosalicylsaure Kali löst, die Lösung vom pikrinsauren Kali abfiltrirt, mit Salzsäure schwach übersättigt, das als compactes Krystallpulver gefällte binitrosalicylsaure Kali mit wenig kaltem Wasser gewaschen, nochmals in sehr wenig kohlensaurem Kali gelöst, wobei wieder pikrinsaures Kali zurückbleibt, mit Salzsäure das binitrosalicylsaure Kali gefällt, wiederholt aus heifsem Wasser mit Thierkohle umkrystallisirt und das jetzt hellgelbe Salz mit viel Salzsäure gekocht, wo beim Erkalten Binitrosalicylsäure anschiefst, noch mit einem fest anheftenden gelben Stoffe verunreinigt; dieser wird durch Krystallisiren zuerst aus heifser Salzsäure, dann aus heifsem Wasser mit Thierkohle entfernt, die Krystalle schnell von der Mutterlauge befreit, zwischen Papier gepresst und im Vacuum getrocknet.

Eigenschaften. Bildet beim langsamen Krystallisiren kleine farblose harte Säulen, bei raschem seidenglänzende Nadeln. Schmilzt in geringer Wärme, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. CAHOURS, STENHOUSE. Die lufttrocknen Krystalle verlieren im Vacuum 7,21 Proc. Wasser (2 At.; Ber. 7,31 Proc.). STENHOUSE.

				STENHOUSE.	
			CAHOURS.	a. *pop. bals.*	a. *pop. nigra.*
14 C	84	36,84	36,81	36,71	36,81
2 N	28	12,30	12,25	12,23	
4 H	4	1,75	1,85	1,75	1,90
14 O	112	49,11	49,09	49,31	
$C^{14}N^2H^4O^{14}$	228	100,00	100,00	100,00	

Zersetzungen. 1. Verbrennt an der Luft erhitzt mit heller Flamme. STENHOUSE. — 2. Färbt sich in feuchtem Zustande an der Luft schnell gelb. STENHOUSE. — 3. Wird durch Kochen mit starker *Salpetersäure* rasch zu Pikrinsäure. CAHOURS, STENHOUSE. — 4. Gibt beim Kochen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali Chloranil. STENHOUSE. — 5. Zersetzt sich mit Chlorkalk nicht in der Kälte, aber beim Kochen findet nach einigen Minuten heftiges Aufbrausen und reichliche Entwicklung von Chlorpikrin statt. STENHOUSE. — 6. Die Lösung in Vitriolöl zersetzt sich bei 100° unter Entwicklung von schwefliger Säure und gibt eine kohlige Masse. CAHOURS.

Verbindungen. Löst sich kaum in kaltem, reichlich in heifsem Wasser. CAHOURS. Löst sich leicht in Wasser mit gelber Farbe. STENHOUSE.

Löst sich in schwach erwärmtem Vitriolöl unzersetzt, durch Wasser fällbar. CAHOURS. Löst sich weniger als in Wasser in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure mit blasser gelber Farbe, die beim Verdünnen wieder dunkler gelb wird. STENHOUSE.

Die ***binitrosalicylsauren Salze*** sind meist gelb und in Wasser schwer löslich. Verpuffen heftig beim Erhitzen. Die neutralen Salze sind $C^{14}X^2H^2M^2O^6$.

Binitrosalicylsaures Ammoniak. — Die Säure löst sich leicht in Ammoniak, beim Abdampfen schöne kleine gelbe Nadeln bildend. CAHOURS. In Wasser etwas leichter löslich als das Kalisalz. STENHOUSE.

			CAHOURS.
14 C	84	34,28	34,46
3 N	42	17,14	17,38
7 H	7	2,85	2,78
14 O	112	45,73	45,38
$C^{14}X^2H^3(NH^4)O^6$	245	100,00	100,00

Binitrosalicylsaures Kali. — a. *Neutrales.* — Entsteht beim Zersetzen von Methylnitrosalicylsäure durch Kochen mit starker überschüssiger Kalilauge. Schöne prächtig gelbrothe atlasartig vereinigte Nadeln. Scheint sich bei anhaltendem Kochen mit Kali völlig zu zersetzen. Verpufft heftig auf glühender Kohle oder heifsem Bleche. CAHOURS.

			Cahours.
2 KO	94,4	30,05	
14 C	84	26,83	26,15
2 N	28	8,95	9,05
3 H	3	0,95	1,06
13 O	104	33,22	
$C^{14}X^2H^2K^2O^6 + Aq$	313,4	100,00	

b. *Einfach.* — Entsteht beim Neutralisiren der wässrigen Säure mit kohlensaurem Kali, Stenhouse, oder beim Erwärmen von a mit verdünnter Salpetersäure, wo es beim Erkalten sich ausscheidet, Cahours. Kleine citronengelbe Säulen. Stenhouse. — Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Weingeist und Aether. Cahours. Löst sich sehr leicht in alkalischen Flüssigkeiten, durch Säuren daraus fällbar. Stenhouse. Scheidet die freie Säure erst beim Kochen mit starker Salzsäure ab. Stenhouse. Löst sich in schwach erwärmtem Vitriolöl, aus der Lösung wird durch Wasser die Säure in Krystallblättchen ausgeschieden. Cahours. Verpufft auf glühenden Kohlen schwächer als a.

			Cahours.	Stenhouse.
KO	47,2	17,66	17,46	17,49
14 C	84	31,58	31,32	31,74
2 N	28	10,53	10,33	
3 H	3	1,13	1,17	1,17
13 O	104	39,10	39,72	
$C^{14}X^2H^3KO^6$	266,2	100,00	100,00	

Binitrosalicylsaures Natron. — Durch Neutralisiren der wässrigen Säure mit kohlensaurem Natron. Stenhouse. Kleine Spiefse. Stenhouse. Gelbe glänzende Nadeln. Cahours. In Wasser leichter löslich als das Kalisalz.

			Stenhouse.
NaO	31	12,40	12,34
$C^{14}N^2H^3O^{13}$	219	87,60	
$C^{14}X^2H^3NaO^6$	250	100,00	

Binitrosalicylsaurer Baryt. — a. *Neutral.* — Man fügt zur kochenden wässrigen Säure so lange kochendes Barytwasser, als ein Niederschlag entsteht, wäscht diesen schnell mit heifsem Wasser und trocknet im Vacuum. Sehr kleine Krystalle.

			Stenhouse.
2 BaO	153,2	41,16	41,12
$C^{14}N^2H^3O^{13}$	219	58,94	
$C^{14}H^2H^2Ba^2O^6 + Aq$	372,2	100,00	

b. *Einfach.* — Man setzt zur heifsen wässrigen Säure so lange heifses Barytwasser, als der entstehende Niederschlag sich beim Schütteln wieder löst. Die Lösung gibt beim Erkalten Krystallkörner, welche im Vacuum, dann im Wasserbade getrocknet werden.

			Stenhouse.
BaO	76,6	25,91	25,84
$C^{14}N^2H^3O^{13}$	219	74,09	
$C^{14}X^2H^3BaO^6$	295,6	100,00	

Die wässrige Säure färbt *Eisenoxydulsalze* gelb, *Eisenoxydsalze* dunkelroth. STENHOUSE.

Das Kalisalz fällt Bleizuckerlösung und Bleiessig in der Hitze. STENHOUSE.

Binitrosalicylsaures Silberoxyd. — Scheidet sich aus der Lösung von kohlensaurem Silberoxyd in heifser wässriger Säure als kleine Krystallkörner aus. CAHOURS, STENHOUSE.

			CAHOURS.	STENHOUSE.
Ag	108	32,24	32,00	34,28
14 C	84	25,07	24,89	24,84
2 N	28	8,36		
3 H	3	0,89	1,14	0,94
14 O	112	33,44		
$C^{14}X^2H^3AgO^6$	345	100,00		

Die Säure löst sich in verdünntem und starkem Weingeist leichter als in Wasser. STENHOUSE. Löst sich sehr schwierig in Weingest und Aether. CAHOURS.

Methylbinitrosalicylsäure.

$$C^{16}N^2H^6O^{14} = C^2H^3O,C^{14}X^2H^3O^5.$$

CAHOURS (1849). *Compt. rend.* 27, 485. — *N. Ann. Chim. Phys.* 25, 6; *Ann. Pharm.* 69, 230; *J. pr. Chem.* 46, 321; *Pharm. Centr.* 1849, 161.

Binitrosalicylformester, *Acide gaulthérique binitrique*, *Salicylate de methylène binitrique.*

Bildung und Darstellung. Tröpfelt man Methylsalicylsäure in ein durch kaltes Wasser abgekühltes Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchendem Vitriolöl, so entsteht eine klare dunkelpomeranzenfarbene Flüssigkeit. Wenn sich die Tropfen der Methylsalicylsäure nicht mehr auflösen, so fügt man noch etwas Salpeterschwefelsäure zu, schüttelt, bis Lösung erfolgt ist und verdünnt nach einigen Minuten mit der 8fachen Menge Wasser, wobei die Methylbinitrosalicylsäure sich ausscheidet und aus der Lösung in kochendem Weingeist krystallisirt erhalten wird. Die wässrige Mutterlauge hält Methyltrinitrosalicylsäure.

Eigenschaften. Gelblichweifse Krystallschuppen, die nach 2maligem Krystallisiren fast farblos werden. Schwerer als Wasser. Schmilzt bei 124—125° zur blassgelblichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zur fasrigen Masse erstarrt. Verflüchtigt sich beim behutsamen Erhitzen in der Retorte völlig und sublimirt in sehr zarten glänzenden Blättchen.

			CAHOURS.
16 C	96	39,66	39,42
2 N	28	11,57	11,61
6 H	6	2,48	2,54
14 O	112	46,29	46,38
$C^{16}X^2H^6O^6$	242	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Verpufft bei raschem Erhitzen unter völliger Zersetzung und entwickelt schwarzen Rauch, starken kohligen Rückstand lassend. — 2. Wird bei anhaltendem Kochen mit rauchender oder käuflicher Salpetersäure völlig zersetzt unter Bildung von Pikrin-

säure. Gibt beim längern Einwirken von Salpeterschwefelsäure Methyltrinitrosalicylsäure. — 3. Die Lösung in Vitriolöl entwickelt bei 75 bis 80° Kohlensäure; wird allmälig erwärmt und zu starkes Erhitzen durch öfteres Eintauchen in kaltes Wasser verhindert, so entsteht eine farblose Flüssigkeit, welche durch viel Wasser getrübt wird und beim Erkalten kleine glänzende Nadeln liefert, die sich leicht in kochendem Wasser oder Weingeist lösen, beim Erkalten krystallisirend. — Wird die Lösung in Vitriolöl weniger allmälig oder über 100° erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit roth und zuletzt schwarz, es entwickelt sich Kohlensäure und schweflige Säure und Wasser fällt braune Flocken. — 4. Bildet beim Kochen mit starker Kalilauge binitrosalicylsaures Kali und Holzgeist.

Verbindungen. Löst sich nicht in Wasser, selbst in kochendem. Löst sich in schwach erwärmtem Vitriolöl und wird durch Wasser in sehr glänzenden, fast farblosen Schuppen wieder ausgefällt.

Löst sich nicht in verdünnter oder concentrirter Salzsäure. — Löst sich in rauchender Salpetersäure bei 30 bis 40° ohne Zersetzung und wird durch Wasser unverändert wieder gefällt. Die Lösung in gelinde erwärmter Salpetersalzsäure setzt beim Erkalten Nadeln der unveränderten Substanz ab.

Bildet mit den Salzbasen die methylbinitrosalicylsauren Salze *(Gaultherates binitriques).*

Methylbinitrosalicylsaures Ammoniak. — Man löst die Säure in erwärmtem Ammoniak, beim Erkalten krystallisiren gelbe durchsichtige Nadeln, die in kaltem Wasser wenig, leicht in heifsem löslich sind. Säuren scheiden daraus die Methylbinitrosalicylsäure unverändert ab.

			CAHOURS.
16 C	96	37,07	36,97
3 N	42	16,21	
9 H	9	3,47	3,47
14 O	112	43,25	
$C^{16}X^2H^5(NH^4)O^6$	259	100,00	

Die Methylbinitrosalicylsäure löst sich in verdünnter *Kali*- oder *Natron*-Lauge ohne Zersetzung und gibt beim Abdampfen krystallisirbare Salze.

Methylbinitrosalicylsaures Silberoxyd. — Salpetersaures Silberoxyd bildet in einer verdünnten wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes einen schön gelben pulverigen Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet wird.

			CAHOURS.
16 C	96	27,50	27,15
2 N	28	8,02	
5 H	5	1,43	1,37
Ag	108	30,94	31,24
14 O	112	32,11	
$C^{16}X^2H^5AgO^6$	349	100,00	

Die Methylbinitrosalicylsäure löst sich kaum in kaltem Weingeist, ziemlich leicht in kochendem.

Aethylbinitrosalicylsäure.

$$C^{18}N^{2}H^{8}O^{6} = C^{4}H^{5}O,C^{14}X^{2}H^{3}O^{5}.$$

CAHOURS (1849). *N. Ann. Chim. Phys.* 25, 19; 27, 463; *Ann. Pharm.* 69, 235; 74, 313; *J. pr. Chem.* 46, 332; 49, 232; *Ann. Pharm.* 1849, 164.

Binitrosalicylvinester, *Ether salicylique binitré.*

Bildung und Darstellung. 1. Man löst Binitrosalicylsäure in absolutem Weingeist und leitet in die siedende Lösung trocknes Salzsäuregas. Aus der auf die Hälfte abgedampften Flüssigkeit fällt Wasser ein schweres Oel, welches bald erstarrt; dieses mehrmals mit Wasser gewaschen und in kochendem Weingeist gelöst, liefert beim Erkalten Krystalle von Aethylbinitrosalicylsäure. — 2. Man behandelt Aethylsalicylsäure mit Salpeterschwefelsäure wie die Methylsalicylsäure bei der Darstellung der Methylbinitrosalicylsäure.

Eigenschaften. Schöne gelblichweifse Schuppen und Tafeln. Schmilzt bei gelinder Wärme und gesteht beim Erkalten wieder krystallisch. Bleibt nach längerem Erwärmen beim Erkalten lange flüssig und wird dann beim Erstarren harzartig.

			CAHOURS nach 1.	CAHOURS nach 2.
18 C	96	42,19	42,21	42,31
2 N	28	10,94	10,76	10,70
8 H	8	3,12	3,20	3,19
14 O	112	43,75	43,83	43,80
$C^{18}X^{2}H^{8}O^{14}$	244	100,00	100,00	100,00

Gibt beim Kochen mit Kalilauge binitrosalicylsaures Kali und Weingeist.

Bildet mit den Alkalien lösliche krystallisirbare Salze.

Sauerstoffnitrokern $C^{14}X^{3}H^{3}O^{2}$.

Methyltrinitrosalicylsäure.

$$C^{16}N^{3}H^{5}O^{18} = C^{2}H^{3}O,C^{14}X^{3}H^{2}O^{5}.$$

CAOURS (1849). *Compt. rend.* 24, 553; *N. Ann. Chim. Phys.* 25, 20; *J. pr. Chem.* 46, 321; 49, 282; *Ann. Pharm.* 69, 230; 74, 313; *Pharm. Centr.* 1849, 165

Bildet sich bei längerer Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Methylsalicylsäure und findet sich in der Mutterlauge, woraus die Methylbinitrosalicylsäure auskrystallisirt ist (VI, 248), woraus sie sich beim Abdampfen krystallisch abscheidet. Wird nach dem Auflösen in kaltem Weingeist, worin die Methylbinitrosalicylsäure viel weniger löslich ist, beim Verdunsten der Lösung in gelben durchsichtigen Tafeln erhalten. Ist schwer von Pikrinsäure zu reinigen.

			CAHOURS.
16 C	96	33,45	32,95
3 N	42	14,63	15,19
5 H	5	1,74	1,61
18 O	144	50,18	50,25
$C^{16}N^{3}H^{5}O^{18}$	287	100,00	100,00

Sauerstoffamidkern $C^{14}AdH^5O^2$.

Salicylamid.

$C^{14}NH^7O^4 = C^{14}AdH^5O,O^2$.

PROCTER (1843). *N. J. Pharm.* 3, 278; *Ann. Pharm.* 48, 69; *J. pr. Chem.* 29, 470; *Pharm Centr.* 1843, 699.
CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 350; *Pharm. Centr.* 1844, 55, 436.

Bildung. Beim Erhitzen von salicylsaurem Ammoniak. Beim Einwirken von Ammoniak auf Methyl- oder Aethyl-Salicylsäure.

Darstellung. 1. Schüttelt man Methylsalicylsäure mit Ammoniak, so verschwindet sie allmälig und die braune Lösung gibt beim Verdunsten Krystalle, welche sich aus kochendem Weingeist umkrystallisiren lassen. PROCTER. — 2. 1 Maafs Methylsalicylsäure mit 5—6 Maafs gesättigtem weingeistigen Ammoniak einige Tage in einer verschlossnen Flasche hingestellt, verschwindet allmälig und bildet eine braungelbe Flüssigkeit, welche bei gelinder Wärme auf die Hälfte abgedampft, lange Nadeln absetzt. Wird die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft und der Rückstand destillirt, so entweicht zuerst etwas Ammoniak, darauf verdichtet sich im obern Theil der Retorte eine Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallisch erstarrt; diese wird in Aether gelöst und die Lösung verdunsten gelassen. CAHOURS.

Eigenschaften. Stark glänzende, gelbweifse Blättchen, die bei schwachem Erhitzen schmelzen und bei vorsichtigem stärkeren Erhitzen unzersetzt verdampfen, anisartig gewürzhaft riechen und ziemlich stark Lackmus röthen. CAHOURS. 4seitige, zweiflächig zugespitzte Säulen, die bei 118° schmelzen und einige Grade darüber unzersetzt in kleine Schuppen sublimiren. Geruchlos, nur nach dem Krystallisiren aus Weingeist gewürzhaft riechend. PROCTER.

			CAHOURS.
14 C	84	61,23	61,06
N	14	10,22	10,02
7 H	7	5,11	5,29
4 O	32	23,34	23,63
$C^{14}NH^7O^4$	137	100,00	100,00

Ist isomer mit Benzaminsäure und Anthranilsäure.

Zersetzungen. 1. Liefert in Damfform durch eine glühende Röhre mit Aetzkalk getrieben sehr wenig Anilin, viel Ammoniak und Carbolsäure. MUSPRATT u. HOFFMANN (*Ann. Pharm.* 53, 222). — 2. Gibt bei der Behandlung mit rauchender *Salpetersäure* ein schön krystallisirtes Substitutionsproduct. CAHOURS. — 3. Wird durch *Chlor* und *Brom* zersetzt. — 4. Zerfällt beim Behandeln mit überschüssigen starken Säuren oder Basen in Salicylsäure und Ammoniak. CAHOURS. Löst sich in heifser Salzsäure und Schwefelsäure ohne Zersetzung, und wird durch Wasser unverändert wieder ausgeschieden. PROCTER. — 5. Gibt mit Chlorbenzoyl Benzoylsalicylamid und Salzsäure. GERHARDT u. CHIOZZA,

Löst sich kaum in kaltem, reichlicher in kochendem Wasser, beim Erkalten in langen Nadeln anschiefsend. PROCTER, CAHOURS. Löst sich leicht in Kalilauge und in Ammoniak. PROCTER.

Löst sich reichlich in *Weingeist* und *Aether*.

Benzoylsalicylamid.

$$C^{28}H^{11}NO^6 = C^{14}(N.H.C^{14}H^5O^2)H^5O^2,O^2.$$

Gerhardt u. Chiozza. *Compt. rend.* 37, 86.

Azoture de benzoïle, de salicyle et d'hydrogène.

Bildung. Beim Einwirken von Chlorbenzoyl auf Salicylamid. $C^{14}(NH^2)H^5O^4 + C^{14}ClH^5O^2 = C^{14}(N.H\ C^{14}H^5O^2)H^5O^4 + ClH.$

Darstellung. Man erhitzt gleiche Atome Chlorbenzoyl und Salicylamid auf 120 bis 145°, so lange sich Salzsäure entwickelt, wäscht den Rückstand, der nach dem Erkalten noch lange flüssig und zähe bleibt, aber durch einige Tropfen Weingeist oder Aether krystallisch wird, mit etwas Aether und löst in kochendem Weingeist, woraus er beim Erkalten krystallisirt.

Sehr dünne, zu Flocken vereinigte Nadeln.

Bleibt nach dem Schmelzen noch lange harzartig, klebrig und löst sich nicht mehr vollständig in heifsem Ammoniak. Der gelbe Rückstand löst sich leicht in Weingeist, aus der gelben Lösung schiefsen nach dem Eindampfen kleine in Weingeist sehr leicht lösliche Nadeln an, deren gelbe weingeistige Lösung durch Salzsäure entfärbt wird und die ein Ammoniaksalz zu sein scheinen. — Wird von Chlorbenzoyl angegriffen; das krystallische Product scheint durch Wasser oder Weingeist wieder in Benzoylsalicylamid umgewandelt zu werden.

Löst sich sehr leicht in Ammoniak; die Lösung lässt beim Verdampfen des Ammoniaks wieder Benzoylsalicylamid fallen. Die Lösung fällt essigsaures Bleioxyd hellcitronengelb und schwefelsaures Kupferoxyd hellblau.

Silber-Benzoylsalicylamid. — Die ammoniakalische Lösung des Benzoylsalicylamid gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen hellcitronengelben Niederschlag, der sich mit Chlorbenzoyl stark erhitzt unter Bildung von Chlorsilber.

Das Benzoylsalicylamid löst sich nur schwierig in kochendem Weingeist.

Anthranilsäure.

$$C^{14}NH^7O^4 = C^{14}AdH^5O^2,O^2.$$

Fritsche (1841). *J. pr. Chem.* 23, 76; *Ann. Pharm.* 39, 83; *Pharm. Centr.* 1841, 327.

Liebig. *Ann. Pharm.* 39, 91; *Pharm. Centr.* 1841, 601.

Chancel. *Compt. chim.* 1849, 185; *Compt. rend.* 28, 422; *Pharm. Centr.* 1849, 332.

Gerland. *Ann. Pharm.* 86, 143; Ausz. *J. pr. Chem.* 57, 252; 60, 110; *Chem. gaz.* 1852, 237; *Pharm. Centr.* 1853, 801.

Carbanilidsäure, Phenylcarbaminsäure.

Bildung. 1. Beim Erhitzen von Kalilauge mit Indigblau. Fritsche. — 2. Beim Erhitzen von Chrysanilsäure mit verdünnten Säuren. Fritsche. — 3. Beim Einwirken von Kali auf Anilinharnstoff.*) ($C^{14}N^2H^8O^2 + KO,HO = C^{14}NH^6KO^4 + NH^3$.) Chancel.

*) Vergl. (VI, 128).

Darstellung. 1. Man trägt in siedende Kalilauge, deren Siedpunct bei 150° liegt, in kleinen Antheilen aus der Küpe erhaltenes Indigblau, bis chrysanilsaures Kali sich auszuscheiden beginnt, löst die beim Erkalten erstarrte Masse in Weingeist, filtrirt und setzt das Filtrat der Luft aus, bis ihre grüne Farbe in braun übergegangen ist, verwandelt das Aetzkali durch Einleiten von Kohlensäure in kohlensaures Kali, decanthirt von diesem und destillirt den Weingeist ab; bei der Concentration der Flüssigkeit scheidet sich das anthranilsaure Kali ab. Die durch Fliefspapier von der Mutterlauge befreite Salzmasse wird in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung filtrirt nnd mit Essigsäure versetzt, wodurch anfangs Trübung, dann aber ein reichlicher krystallischer Niederschlag von Anthranilsäure entsteht. Die Anthranilsäure scheidet sich anfangs in kleinen Tropfen aus, die sich dann zu Krystallen vereinigen. FRITSCHE. — 2. Man kocht Chrysanilsäure längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure. Beim Erkalten scheiden sich schwarzblaue Nadeln ab; die davon getrennte Flüssigkeit, welche Anthranilsäure und eine andre Säure enthält, wird mit Zinkvitriol gesättigt und mit verdünntem Kali vorsichtig neutralisirt, wodurch anthranilsaures Zinkoxyd als gelbliches feines, leicht auszuwaschendes Krystallpulver gefällt wird. Wenn beim Beginn des Neutralisirens ein geringer bräunlicher flockiger Niedershlag gebildet wird, so muss man hiervon abfiltriren, bevor durch mehr Kali das Zinksalz gefällt wird. Das Zinksalz wird mit Weingeist zum Kochen erhitzt und durch tropfenweise zugesetzte, mit Weingeist verdünnte Schwefelsäure zersetzt, wobei ein Ueberschuss zu vermeiden ist; aus der heifs filtrirten Flüssigkeit krystallisirt die Anthranilsäure beim Erkalten oder nach theilweisem Verdunsten. FRITSCHE. — 3. Man kocht 1 Th. fein gepulverten Indig mit 10 Th. Kalilauge von 1,35 spec. Gew. in einer Silberschale; der Indig wird rasch und ohne Gasentwicklung angegriffen, die roth und dicklich werdende Lösung wird wiederholt mit Wasser verdünnt und wieder eingekocht, und noch bevor aller Indig aufgelöst ist, nach und nach mit kleinen Mengen feingepulvertem Braunstein versetzt, bis eine mit Wasser verdünnte Probe sich an der Luft nicht mehr bläut. Die nun nur noch anthranilsaures und etwas freies Kali haltende dicke Masse wird mit heifsem Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, der entstandene graubraune Niederschlag abfiltrirt, das mit Kali neutralisirte Filtrat zur Trockne verdampft und aus dem Rückstand mit kaltem Wasser oder Weingeist das anthranilsaure Kali ausgezogen; die wässrige Lösung (bei Anwendung von Weingeist die wässrige Lösung des beim Verdampfen der weingeistigen Lösung bleibenden Rückstands) mit Essigsäure hingestellt, liefert nach 24 Stunden reichliche Krystalle von Anthranilsäure. Diese werden mit warmem Wasser gewaschen, in 10 bis 15 Th. kochendem gelöst und hierzu Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction gefügt; das Filtrat vom überschüssigen Kalk befreit liefert beim Erkalten Krystalle von anthranilsaurem Kalk in farblosen Krystallen. Wenn sie gefärbt sind, so werden sie durch Lösen in heifsem Wasser und Kochen mit etwas Thierkohle entfärbt. Aus der heifsen wässrigen Lösung des Kalksalzes krystallisirt nach dem Zusatz von Essigsäure beim Erkalten die Säure in gelblichen Krystallen. Wenn dem Krystallisiren eine milchige Trübung

vorausgeht, so ist eine Verunreinigung vorhanden, welche sich durch Kochen mit Blutkohle entfernen lässt. LIEBIG.

4. Man kocht Anilinharnstoff mit concentrirter Kalilauge, bis kein Ammoniak mehr entweicht, und übersättigt die Flüssigkeit mit Essigsäure. Wenn die Lösung nicht zu concentrirt war, erscheint kein Niederschlag, sondern die Anthranilsäure scheidet sich beim Erkalten in Krystallen aus, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden. CHANCEL.

Eigenschaften. Stark glänzende durchsichtige, mit 2 Flächen zugeschärfte Blätter. Aus der fast ganz erkalteten Lösung des Kalksalzes scheiden sich nach dem Zusatz der Essigsäure feine weifse 4- u. 6-seitige Nadeln aus. LIEBIG. Nach 1 sandiges Pulver; wenn die Essigsäure über die Flüssigkeit geschichtet wird, scheiden sich der Benzoesäure ähnliche farblose Krystallschuppen aus; aus Weingeist krystallisiren grofse Blätter. FRITZSCHE. Schmilzt ungefähr bei 135°. FRITZSCHE. Sublimirt bei gelinder Wärme in glänzenden, der sublimirten Benzoesäure ähnlichen Blättern, LIEBIG, als feines Krystallmehl, FRITZSCHE. Schmeckt süfslich. FRITZSCHE.

			FRITZSCHE.	LIEBIG.
14 C	84	61,23	61,08	61,13
N	14	10,22	10,95	
7 H	7	5,11	4,97	5,16
4 O	32	23,34	23,00	
$C^{14}NH^7O^4$	137	100,00	100,00	

Isomer mit Benzaminsäure und Salicylamid.

Zersetzungen. 1. Kommt beim Erhitzen über 135° ins Kochen und zerfällt in Kohlensäure und Anilin. FRITZSCHE. ($C^{14}NH^7O^4 = C^{12}NH^7 + 2CO^2$.) Die Zersetzung geschieht am vollständigsten, wenn man die Säure mit dem doppelten Maafs Glaspulver in einer Glasröhre über der Weingeistlampe destillirt; im Destillat scheiden sich Blätter von Anthranilsäure aus, die beim Rectificiren verschwinden. LIEBIG. — 2. Beim Erhitzen mit gewöhnlicher *Salpetersäure* entwickeln sich keine salpetrigen Dämpfe und die Flüssigkeit setzt beim Erkalten Krystallblätter ab, die leicht löslich in Wasser sind, Barytwasser nicht fällen, Eisenoxydsalze blutroth färben und mit Kali Ammoniak entwickeln, also wohl nitrosalicylsaures Ammoniak sind. GERHARDT (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 227). — 3. Wird in die verdünnte wässrige Säure salpetrige Säure geleitet, so lange sich Bläschen von Stickstoff entwickeln, so zerfällt sie in Salicylsäure, Stickstoff und Wasser. ($C^{14}NH^6O^4 + NO^3 = C^{14}H^6O^6 + 2N + HO$.) GERHARDT. — 4. Die Säure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt liefert Chloranil. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 52, 65). ($C^{14}NH^7O^4 + 8Cl + 4O = C^{12}Cl^4H^4 + 2CO^2 + 4ClH + NH^3$.)

Verbindungen. Löst sich ziemlich schwer in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser.

Die anthranilsauren Salze geben bei der trocknen Destillation zwar wie die freie Säure Anilin, aber es scheidet sich zugleich viel Kohle aus. Die Zersetzung ist weniger einfach als bei der freien Säure, weil in den Salzen das eine Atom Wasser durch ein Metall vertreten ist. FRITZSCHE.

Die Salze der *Alkalien* sind nicht krystallisirbar, lösen sich leicht in Wasser und Weingeist, schmecken süfslich und zerfliefsen nicht an der Luft. FRITZSCHE.

Anthranilsaurer Kalk krystallisirt aus der heifsen wässrigen Lösung in farblosen durchsichtigen Rhomboedern; löst sich wenig in kaltem, ziemlich leicht in heifsem Wasser. LIEBIG.

Anthranilsaures Silberoxyd. — Die Lösung des Kalksalzes oder die mit Ammoniak neutralisirte wässrige Säure gibt, kochend heifs mit salpetersaurem Silberoxyd gemischt, einen aus weifsen Blättchen bestehenden Niederschlag, der sich in kochendem Wasser völlig löst und beim Erkalten mit Silberglanz krystallisirt. LIEBIG.

			LIEBIG.
14 C	84	34,41	34,19
N	14	5,73	
6 H	6	2,46	2,45
Ag	108,1	44,28	43,96
4 O	32	13,12	
$C^{14}NH^6AgO^4$	244,1	100,00	

Die Säure löst sich sehr leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Anhang zu Anthranilsäure.

Chrysanilsäure.

FRITZSCHE (1841). *J. pr. Chem.* 23, 67; *Ann. Pharm.* 39, 78. — *J. pr. Chem.* 28, 199; *Pharm. Centr.* 1841, 323.
GERHARDT. *Rev. scient.* 10, 371.

Darstellung. Man trägt in bei 150° siedende Kalilauge nach und nach fein vertheiltes Indigblau, bis chrysanilsaures Kali sich auszuscheiden anfängt, lässt erkalten und fügt zu der erstarrten Masse Wasser. Die Flüssigkeit versetzt man entweder mit so viel verdünnter Säure, dass nur das meiste Kali gesättigt wird, filtrirt vom blaugrünen Niederschlag und fällt aus der goldgelben Flüssigkeit die Chrysanilsäure durch überschüssige Säure; oder man übersättigt sogleich mit sehr verdünnter Säure, trägt den aus unreiner Chrysanilsäure bestehenden Niederschlag in viel Wasser, fügt hierzu so lange tropfenweis Kalilauge, als die Flüssigkeit eine rein goldgelbe Farbe behält und filtrirt sie sogleich in überschüssige verdünnte Säure. (Wird hierbei zu viel Kalilauge angewendet; so wird die Flüssigkeit grünlich, ein Theil der Unreinigkeiten wird wieder gelöst und in der Flüssigkeit findet eine Zersetzung statt, bei welcher sich eine dünne Haut von Indigblau bildet; durch vorsichtiges Neutralisiren mit verdünnter Säure wird die Flüssigkeit wieder rein goldgelb. Beim Filtriren lässt man vor dem Auswaschen mit Wasser die Flüssigkeit vollständig abtropfen, da durch reines Wasser der Rückstand theilweise gelöst wird und das Waschwasser daher beim Fällen keine ganz reine Säure gibt.) Die durch Fällung erhaltene Säure wird gereinigt durch Auflösen in einem kochenden Gemisch von gleichen Theilen Weingeist und Wasser, welches sie beim Erkalten krystallisch absetzt.

Eigenschaften. Mikroskopische zu dichten sternförmigen Gruppen vereinigte Nadeln; durch Fällung erhält man rothbraune kermesähnliche Flocken, die um so heller sind, je mehr überschüssige Säure angewendet ist, aber beim Waschen mit Wasser dunkler und beim Trocknen dunkelbraunroth, zuweilen dunkelgrün werden.

Hält nach FRITZSCHE in 100 Theilen:

	a.	b.	c.	d.	e	f.
C	65,74	66,03	66,74	68,62	68,74	69,06
H	4,34	4,23	4,46	4,27	4,38	4,33

a, b und c waren durch Fällung erhalten, d, e und f durch Auflösen in Weingeist gereinigt. — Nach GERHARDT ist die Chrysanilsäure ein Gemenge von Isatinsäure oder Isatin mit mehr oder weniger reducirtem Indig. (*Rev. scient.* 10, 371.)

Zersetzungen. 1. Gibt beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren eine immer intensiver blauroth werdende Lösung und zerfällt vollständig in Anthranilsäure und einen indifferenten Körper, der sich beim Erkalten fast vollständig in feinen blauschwarzen Nadeln ausscheidet. Diese lösen sich in frischem Zustande in Weingeist mit tief purpurrother Farbe mit einem Stich ins Blaue, nach dem Trocknen geben sie mit kaltem Weingeist eine rothe Lösung, während auf dem Filter ein indigblauer Körper bleibt, der mit kaltem Weingeist oder Aether eine violette Lösung gibt und sich in kochendem Weingeist etwas reichlicher löst und beim Erkalten in schwarzblauen, nicht kupferglänzenden Schuppen auskrystallisirt. Nach dem Trocknen lösen sich die blauschwarzen Nadeln weniger leicht und mit rothbrauner Farbe; beide Lösungen scheinen sich an der Luft zu verändern. Mit Alkalien zersetzen sie sich in frischem noch feuchten Zustande schnell unter Ausscheidung von Indigblau, langsam nach dem Trocknen. Sie halten in 100 Theilen:

	a.	b.	c.
C	66,85	72,55	73,89
H	3,95	3,97	3,96

a war aus durch Fällung erhaltener Chrysanilsäure, b und c aus durch Auflösen in heifsem Weingeist gereinigter erhalten. — Beim Kochen von Chrysanilsäure mit Weingeist, dem einige Tropfen Schwefelsäure oder Salzsäure zugefügt sind, entsteht eine rothbraune Lösung, welche beim Erkalten oder beim gelinden Verdunsten ein rothbraunes krystallisches Product absetzt. Eine heifse weingeistige Lösung von chrysanilsaurem Ammoniak liefert nach der Uebersättigung mit Salzsäure beim Erkalten lange sehr feine Nadeln. Fritzsche.

2. Frisch gefällte Chrysanilsäure gibt mit überschüssigem concentrirten Ammoniak ein grüngelbes krystallisches Product, welches mit kalter Kalilauge kein Ammoniak entwickelt. Die Lösung desselben in Wasser oder Weingeist gibt mit Salzsäure versetzt beim freiwilligen Verdunsten gelbgrüne Nadeln; oft — z. B. nach dem Erwärmen oder bei langem Stehen an der Luft — scheiden sich statt dessen oder zugleich blaue Flocken aus; mit salpetersaurem Silberoxyd gibt die Lösung einen aus mikroskopischen langen, mit einander verfilzten Nadeln bestehenden Niederschlag, während sich zuweilen auch metallisches Silber ausscheidet. Fritzsche.

3. Die Lösung eines chrysanilsauren Alkali bedeckt sich an der Luft mit einer hellgrünen Haut, welche unter dem Mikroskop krystallisch erscheint und beim Auflösen in Aether kleine Krystalle gibt.

4. Eine Lösung von Chrysanilsäure gibt mit salpetersaurem Silberoxyd anfangs einen flockigen pomeranzenfarbenen Niederschlag (wohl chrysanilsaures Silberoxyd), der aber bald dunkelbraunroth wird und sich nach Zusatz von etwas Salpetersäure in einen schweren grauen, viel metallisches Silber haltenden Niederschlag verwandelt, während in der Flüssigkeit ein Silbersalz gelöst bleibt, welches nach dem Neutralisiren mit Ammoniak sich in fleischfarbenen Flocken ausscheidet. Aus dem schweren grauen Niederschlag zieht Alkohol die nach 3 erhaltene Substanz aus; sie ist mehr oder weniger dunkelgrün gefärbt, welches nur von Verunreinigungen bedingt wird, da sie beim Erhitzen mit Salpetersäure citronengelb wird, ohne bedeutend angegriffen zu werden.

Verbindungen. Die Chrysanilsäure löst sich sehr wenig in Wasser mit gelblicher Farbe. Sie löst sich leicht mit goldgelber Farbe in Alkalien; wird bei einem Ueberschuss der Alkalien leicht zersetzt.

Chrysanilsaures Ammoniak wird nur rein erhalten bei Anwendung weingeistiger Lösungen.

Chrysanilsaures Kali bildet kleine gelbe, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Gibt mit Metallsalzen verschieden gefärbte Niederschläge.

Chrysanilsaures Zinkoxyd. Man fügt eine möglichst neutrale Lösung des Kali- oder Ammoniak-Salzes zu kochendem, mit Essigsäure übersättigten essigsauren Zinkoxyd. Schön ziegelrothes, sich leicht absetzendes, unter dem Mikroskop krystallisches Pulver, dessen Analyse auf 1 At. Zinkoxyd bald 14, bald 42 At. C ergibt.

Chrysanilsaures Bleioxyd. Wie das Zinksalz erhalten und von gleichen Eigenschaften. Nähert sich ziemlich genau der Formel $C^{28}H^{10}N^2O^5,PbO$.

Die Chrysanilsäure löst sich leicht in *Weingeist* mit rothgelber Farbe.

Salicylursäure.

$C^{18}NH^9O^8 = C^{18}AdH^7O^8$.

C. Bertagnini (1855). *Nuovo Cimento* 1, 363.

Findet sich im Harn nach dem Genuss von Salicylsäure.

Darstellung. Der nach dem Genuss von Salicylsäure gelassene saure Harn wird bis auf 12° Bm. eingedampft, mit Salzsäure angesäuert, mit Aether geschüttelt und von der ätherischen Lösung der Aether abdestillirt; der Rückstand gibt bei freiwilligem Verdunsten grofse Krystallwarzen, welche durch Pressen von der Mutterlauge befreit, in kochendem Wasser gelöst, mit Thierkohle behandelt, eine Krystallmasse liefern, welche gröfstentheils aus feinen Nadeln besteht, die mit gröfsern, aus Salicylsäure bestehenden vermengt sind. Beim Erwärmen auf 140 — 150° in einem Luftstrom verflüchtigt sich die Salicylsäure und der Rückstand gibt beim Krystallisiren aus heifsem, etwas Thierkohle haltenden Wasser reine Salicylursäure.

Eigenschaften. Feine glänzende Krystallnadeln, die aus wässriger Lösung erhalten concentrisch gruppirt sind. Schmeckt bitterlich und reagirt stark sauer. Schmilzt bei etwa 160°, krystallisch erstarrend. Die Lösungen färben Eisenoxydsalze violett wie die der Salicylsäure.

			Bertagnini.
18 C	108	55,38	55,67
N	14	7,17	7,44
9 H	9	4,77	4,81
8 O	64	32,84	32,08
$C^{18}NH^9O^8$	195	100,00	100,00

Verhält sich zur Salicylsäure wie die Hippursäure zur Benzoesäure.

Zersetzungen. 1. Färbt sich zwischen 160 und 170° braun und fängt an sich zu zersetzen, indem Salicylsäure sublimirt. In stärkerer Hitze entwickelt sich unter Aufblähen Ammoniak, indem Kohle zurückbleibt. — 2. Beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser entsteht kein salicylsaurer Baryt; es entwickelt sich dabei etwas Ammoniak. — 3. Kurze Zeit mit rauchender Salzsäure erwärmt, löst sich die Säure auf und krystallisirt unverändert wieder aus. Bei 2- oder 3-stündigem Kochen zerfällt sie in Salicylsäure und Leimsüfs. — 4. Beim Kochen der Säure mit Wasser und Bleihyperoxyd wird dieses entfärbt; beim Abkühlen der Lösung scheiden sich kleine glänzende Nadeln aus.

Verbindungen. Die Säure löst sich leicht in kochendem, wenig in kaltem Wasser.

Die *salicylursauren Salze* sind leicht krystallisirbar. Die Säure treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus.

Salicylursaurer Baryt. — Man löst kohlensauren Baryt in der warmen Säure. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Salz in grofsen harten Säulen, die beim Erwärmen undurchsichtig werden, indem Wasser entweicht, dann unter Zersetzung schmelzen, indem Ammoniak und ein nach Fenchel (? Fe. nolo) riechendes Oel entweicht und kohlensaurer Baryt bleibt. Löst sich wenig in kaltem Wasser.

Salicylursaure Kalkerde. — a. Man löst kohlensaure Kalkerde in der erwärmten wässrigen Säure, beim Erkalten der Lösung scheiden sich zusammengruppirte Nadeln aus, die in kaltem Wasser wenig löslich, in Weingeist unlöslich sind.

b. Wird Kalkmilch in kleinen Mengen allmälig in die erwärmte wässrige Säure getragen, so erhält man anfangs eine Lösung, welche plötzlich zu einer aus glänzenden Blättchen bestehenden Krystallmasse gesteht, die in kochendem Wasser unlöslich ist.

Die Säure löst sich leicht in *Weingeist*, ziemlich leicht in *Aether*.

Nitrosauerstoffamidkern $C^{14}AdXH^4O^2$.

Nitrosalicylamid.

$$C^{14}N^2H^6O^8 = C^{14}AdXH^4O^2,O^2.$$

Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 352; *Pharm. Centr.* 1844, 439.

Anilamid.

Methylnitrosalicylsäure mit concentrirtem Ammoniak 3 Wochen in die Wärme gestellt, verschwindet allmälig und liefert eine gelbrothe Flüssigkeit, welche bei gelinder Wärme abgedampft eine lebhaft rothe Masse absetzt, die sich leicht in Wasser, besonders ammoniakhaltigem löst, und hieraus durch Säuren in gelben Flocken gefällt wird, welche mit Wasser gewaschen und in Weingeist gelöst, beim Verdampfen in gelben glänzenden Krystallen anschiefsen. — Lässt sich theilweise unzersetzt verflüchtigen.

			Cahours.
14 C	84	46,15	45,90
2 N	28	15,38	15,31
6 H	6	3,29	3,44
8 O	64	35,18	35,35
$C^{14}N^2H^6O^8$	182	100,00	100,00

Entwickelt beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak und gibt nitrosalicylsaures Kali.

Löst sich kaum in kaltem Wasser, färbt es jedoch. Löst sich viel leichter in kochendem.

Löst sich leicht in kaltem Ammoniak, Kali, Natron, durch Säuren unverändert fällbar.

Löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Stickstoffkern $C^{14}NH^7$.

Toluidin.

$$C^{14}NH^9 = C^{14}NH^7,H^2.$$

Muspratt u. Hoffmann (1845). *Ann. Pharm.* 54, 1; *J. pr. Chem.*; *Pharm. Centr.* 1848, 513.

Noad. *Ann. Pharm.* 63, 305; *Pharm. Centr.* 1848, 182.

A. W. Hofmann. *Ann. Pharm.* 66, 144; *Pharm. Centr.* 1848, 582.

Wilson. *Ann. Pharm.* 77, 216; *Q. J. chem. soc.* 3, 154; *Pharm. Centr.* 1851, 110.
Chautard. *N. J. Pharm.* 24, 166; *J. pr. Chem.* 60, 240.

Bildung. Bei der Zersetzung von Nitrotoluol durch Hydrothion bei Gegenwart von Ammoniak oder Kali. Muspratr u. Hoffmann, Wilson. — 2. Beim Einwirken von Kali auf das beim Behandeln von Terpentinöl mit Salpetersäure erhaltene gelbe Harzgemenge. Chautard.

Darstellung. Man löst Nitrotoluol in mit Ammoniak gesättigtem Weingeist und leitet so lange Hydrothion hinein, bis der Geruch nach Hydrothion auch nach langem Stehen nicht mehr verschwindet, wobei sich schön krystallisirter Schwefel ausscheidet. Um die Zersetzung zu beschleunigen, kann man die mit Hydrothion gesättigte Flüssigkeit in einer Retorte zum Sieden erhitzen, wobei viel Hydrothion entweicht, das Destillat wieder zurückgiefsen, die Flüssigkeit wieder mit Hydrothion sättigen, und dieses 5 bis 6mal wiederholen. Die Flüssigkeit wird nun mit Wasser und überschüssiger Salzsäure vermischt, mit Aether geschüttelt (welcher auch nach langer Behandlung mit Hydrothion noch etwas unzersetztes Nitrotoluol aufnimmt), die weingeistige Flüssigkeit auf den dritten Theil abgedampft, um den Weingeist zu verjagen, und mit Kali destillirt, wo mit dem Wasser Ammoniak und Toluidin übergeht, welches sich zum gröfsten Theil als schweres, nach einiger Zeit krystallisirendes Oel auf dem Boden ansammelt. Das ganze Destillat wird mit Oxalsäure übersättigt, im Wasserbade zur Trockne verdampft, das zurückbleibende Gemenge von oxalsaurem Ammoniak und Toluidin mit absolutem Weingeist gekocht, welcher nur das oxalsaure Toluidin löst und beim Erkalten in feinen weifsen Nadeln ausscheidet. Diese werden in heifsem Wasser gelöst und die Lösung mit concentrirter Kalilauge versetzt, wo sich das Toluidin sogleich in Oeltropfen ausscheidet, die sich erheben und zu einer beim Erkalten strahlig krystallisirenden Schicht ansammeln. Diese wird mit kaltem Wasser gewaschen, bis dieses keine alkalische Reaction mehr annimmt, zwischen Papier ausgepresst und durch einmalige Destillation rectificirt, Muspratt u. Hoffmann, oder in Aether gelöst und die Lösung langsam verdunsten gelassen, Noad. — Die vollständige Umwandlung des Nitrotoluols durch Hydrothionammoniak gelingt schwierig. Bei der Anwendung von Hydrothionschwefelkalium ist nur die Hälfte der Zeit erforderlich und keine Scheidung von Ammoniak nöthig. Das oxalsaure Salz ist nur mehrmals umzukrystallisiren und mit Baryt zu destilliren. Wilson.

2. Man fügt zu dem durch Einwirken von Salpetersäure auf Terpentinöl entstandenen gelben Harzgemenge allmälig Kalilauge (bei gröfserer Menge am besten in einer mit einer Sförmig gebogenen Trichterröhre versehenen Retorte); das Gemenge färbt sich dunkelrothbraun, erhitzt sich bedeutend, bläht sich auf und lässt eine alkalische, nach Ammoniak und Phosphorwasserstoff riechende Flüssigkeit übergehen. Wenn das freiwillige Kochen aufgehört hat, erhitzt man das Gemenge, bis es nicht mehr deutlich nach Ammoniak riecht. Das Destillat wird mit Salzsäure übersättigt, wodurch harzähnliche Stoffe ausgeschieden werden, im Wasserbade zur Trockne verdampft, mit absolutem Alkohol behandelt, welcher Salmiak zurücklässt und salzsaures Toluidin auflöst. Chautard.

Eigenschaften. Krystallisirt aus heifs gesättigtem wasserhaltigen Weingeist in grofsen breiten farblosen Blättern. Schmilzt bei 40° zum farblosen stark lichtbrechenden Oel. Verdampft bei gewöhnlicher Temperatur und gibt mit darüber gehaltener Salzsäure (weniger mit Salpetersäure) weifse Nebel. Bildet auf Papier einen schnell verschwindenden Fettflecken. Siedet bei 198°. Riecht weinartig gewürzhaft (ganz wie Anilin). Schmeckt brennend. Bläut schwach Lackmus, färbt Dahlienfarbstoff grün, röthet nicht Curcuma. Färbt Fichtenholz tief gelb. Wird mit Chlorkalk nicht violettblau.

			Muspratt u. Hoffm.
14 C	84	78,51	78,53
N	14	13,08	
9 H	9	8,41	8,61
$C^{14}NH^9$	107	100,00	

Zersetzungen. 1. Erhitzt sich stark beim Uebergiefsen mit Brom und stöfst viel Hydrobromdampf aus; beim Erhitzen der gebildeten Masse sublimiren weifse glänzende Nadeln einer Bromverbindung, die nicht mehr basisch ist, sich dem Tribromanilin ähnlich verhält und sich nicht in Wasser, aber in Weingeist und Aether löst. — 2. Färbt sich mit wässrigem Chlorkalk nur schwach röthlich. — 3. Färbt sich mit Salpetersäure tief roth; zersetzt sich beim Kochen mit starker Salpetersäure unter heftiger Entwicklung von salpetriger Säure; aus der Lösung werden durch Wasser schwefelgelbe Flocken gefällt, die sich in Alkalien mit braunrother Farbe lösen und daraus durch Säuren wieder gefällt werden. Muspratt u. Hoffmann. — 4. Entzündet sich nicht mit Chromsäure. Gibt mit wässriger Chromsäure einen rothbraunen Niederschlag, der chromsaures Toluidin zu sein scheint. — 5. Toluidindampf über schmelzendes Kalium geleitet, bildet unter lebhafter Feuererscheinung Cyankalium.

6. Die weingeistige Lösung des Toluidins verhält sich beim Durchleiten von Cyangas wie die des Anilins (V, 709; s. Cyantoluidin). Hoffmann. — 7. Toluidin wird durch darüber geleiteten Dampf von flüchtigem Chlorcyan in salzsaures Metoluidin verwandelt. ($2C^{14}NH^9 + C^2NCl = C^{30}N^3H^{17} + HCl$.) Wilson.

8. Gibt beim Erhitzen mit Brom- und Iodvinafer Vinetoluidin. Hoffmann.

9. Erstarrt mit *Anilocyansäure* zu einer festen krystallischen Masse, welche dem Carbamid und Carbanilamid entspricht. A. W. Hofmann.

Verbindungen. Löst sich wenig in kaltem, leichter in warmem Wasser, woraus es sich beim Erkalten allmälig in irisirenden Blättchen absetzt. Löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff. Muspratt u. Hoffmann.

Toluidin fällt die Eisenoxydsalze. Die *Toluidinsalze* werden durch freies und kohlensaues Ammoniak, Kali und Natron zersetzt, indem sich Toluidin als krystallisches Gerinnsel ausscheidet. Sie haben grofse Neigung zu krystallisiren; das weingeistige Toluidin erstarrt mit den meisten Säuren zu Krystallmassen, die beim Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist schöne Krystalle liefern. Die Salze sind ge-

ruchlos und farblos (aufser den Platin- und Palladiumdoppelsalzen), werden an der Luft schnell rosenroth. Ihre saure Lösung färbt Fichtenholz und Holundermark tief gelb.

Phosphorsaures und *schwefligsaures Toluidin* sind krystallisirbar.

Schwefelsaures Toluidin. — Die Lösung von Toluidin in Aether gibt mit einigen Tropfen Schwefelsäure sogleich einen schneeweifsen krystallischen Niederschlag, welcher mit Aether gewaschen wird. — Leicht in Wasser löslich, wenig in Weingeist. Muspratt u. Hoffmann.

			Muspratt u. Hoffm.
$C^{14}NH^9$	107	68,59	
HO	9	5,77	
SO^3	40	25,64	25,22
$C^{14}NH^9,HO,SO^3$	156	100,00	

Salzsaures Toluidin. — Die Lösung von Toluidin in Salzsäure gibt nach dem Eindampfen beim Erkalten weifse Krystallschuppen, die sich an der Luft schnell gelb färben und sich wie Salmiak sublimiren lassen. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, wenig in Aether. Die Lösung reagirt sauer. Muspratt u. Hoffmann.

			Muspratt u. Hoffm.
$C^{14}NH^9$	107	74,62	
ClH	36,4	25,38	25,29
$C^{14}NH^9,ClH$	143,4	100,00	

Salpetersaures Toluidin ist krystallisirbar.

Toluidin gibt mit *Chromsäure* einen rothbraunen Niederschlag, welcher chromsaures Toluidin zu sein scheint.

Toluidin gibt mit schwefelsaurem und salzsaurem *Kupferoxyd* einen grünlichen, etwas krystallischen und mit *salpetersaurem Silberoxyd* einen weifsen, sich leicht schwärzenden Niederschlag, welcher ein Doppelsalz sein muss. Muspratt u. Hoffmann.

Chlorgold-salzsaures Toluidin. — Salzsaures Toluidin gibt mit Chlorgold einen dicken Niederschlag, der bald zu einer filzigen krystallischen Masse wird. Schmilzt in Wasser zwischen 50 und 60° und löst sich in etwas heifsem auf, beim Erkalten in prächtigen gelben Nadeln anschiefsend. Chautard.

			Chautard.
14 C	84	18,82	19,71
N	14	3,14	3,42
10 H	10	2,24	2,35
Au	196,6	44,06	43,26
4 Cl	141,6	31,74	31,87
$C^{14}NH^{10}Cl,AuCl^3$	446,2	100,00	100,00

Chlorplatin-salzsaures Toluidin. — Salzsaures Toluidin gesteht beim Zusatz von Chlorplatin zum pomeranzengelben Brei von Krystallflittern, welche mit Aetherweingeist gewaschen und im Wasserbade getrocknet werden. Muspratt u. Hoffmann. Hält 31,36 Proc. Platin, Muspratt u. Hoffmann, 31,4 Proc., Noad, ist also $C^{14}NH^{10}Cl,PtCl^2$.

Chlorpalladium-salzsaures Toluidin. — Pomeranzengelber Niederschlag, ähnlich dem Platindoppelsalz, nur etwas blasser. Muspratt u. Hoffmann.

Oxalsaures Toluidin. — Weingeistiges Toluidin mit Oxalsäure versetzt gibt seidenglänzende feine Nadeln, die sich schwer in kaltem Wasser oder Weingeist lösen, leichter in kochendem, und unlöslich in Aether sind. Die Lösung reagirt stark sauer und schmeckt salzig, hinterher unangenehm brennend. Hält 34,33 Proc. h. tr. Oxalsäure. Muspratt u. Hoffmann.

			Muspratt u. Hoffm.
18 C	108	52,43	51,99
N	14	6,79	
12 H	12	5,83	5,90
9 O	72	34,95	
$C^{14}NH^9,C^4H^2O^8 + Aq$	206	100,00	

Das Toluidin löst sich in Holzgeist, Weingeist und Aether; Aether entzieht es der wässrigen Lösung. Löst sich in Aceton, flüchtigen und fetten Oelen. Muspratt u. Hoffmann.

Lutidin.

$C^{14}NH^9 = C^{14}AdH^5,H^2$?

Anderson (1851). *N. Phil. Mag. J.* 2, 457; *Ann. Pharm.* 80, 44; *J. pr. Chem.* 54, 36; *Pharm. Centr.* 1851, 914.

Bildung. Bei der trocknen Destillation der Knochen.

Darstellung. Das aus dem Knochenöl nach V, 286 bei der Darstellung des Petinins (Butylamins) erhaltene und durch Kalihydrat entwässerte ölige Gemisch von flüchtigen Alkaloiden lässt bei 65° Propylamin (C^6NH^9) übergehen, bei 120° Pyridin ($C^{10}NH^7$), zwischen 132 und 137° Odorin und zwischen 152 und 155° vorzüglich Lutidin. Dieser letztere Theil mit Salzsäure gesättigt scheidet nach Zusatz von Chlorplatin reines Odorinsalz aus und darauf ein Gemenge von Odorin- und Lutidin-Salz; die Mutterlauge mit Aetherweingeist versetzt gibt reines Lutidinsalz.

Eigenschaften. Von mehr öliger Beschaffenheit als Odorin. Riecht weniger stechend und mehr aromatisch.

			Anderson.
14 C	84	78,51	78,45
N	14	13,08	
9 H	9	8,41	8,41
$C^{14}NH^9$	107	100,00	

Verbindungen. Löst sich wenig in kaltem Wasser; das Gelöste scheidet sich sogleich aus, eine Oelschicht bildend.

Die *Lutidinsalze* sind sehr leicht löslich.

Chlorquecksilber-Lutidin. — Die weingeistigen Lösungen von Sublimat und Lutidin geben einen weifsen körnigen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser unter theilweiser Zersetzung löst, und sich aus der Lösung in siedendem Weingeist beim Erkalten unverändert ausscheidet. Besteht aus $C^{14}NH^9,2HgCl$.

Chlorplatin-salzsaures Lutidin. — Vierseitige Tafeln, oft verworren und unregelmäfsig ausgebildet. Leicht in kaltem, noch leichter in heifsem Wasser löslich, auch in überschüssiger Salzsäure löslich.

			Anderson.
14 C	84	26,82	26,35
N	14	4,48	
10 H	10	3,19	3,23
Pt	99	31,60	31,50
3 Cl	106,2	33,91	
$C^{14}NH^{10}Cl,PtCl^2$	313,2	100,00	

Gepaarte Verbindungen, $C^{14}NH^{7}$ oder ähnliche Kerne haltend.

Vinetoluidin.

$$C^{18}NH^{13} = C^{14}(C^{4}H^{5})NH^{6},H^{2}.$$

A. W. HOFMANN (1850). *Ann. Pharm.* 71, 172; *J. pr. Chem.* 64, 79. MORLEY u. ABEL. *Chem. soc.* 7, 68; *Pharm. Centr.* 1854, 507.

Aethyltoluidin.

Bildung. Beim Einwirken von Brom- oder Iodvinafer auf Toluidin. HOFMANN.

Darstellung. Wird Toluidin mit Iodvinafer in einem zugeschmolzenen Rohr 2 bis 3 Tage im Wasserbade erwärmt, so wird das Ganze krystallisch und zuletzt scheidet sich auf der Oberfläche eine Oelschicht aus. Der überschüssige Iodvinafer wird durch Destillation entfernt und der aus Hydriodvinetoluidin bestehende Rückstand mit starker Kalilauge destillirt, wobei die Base als leichtes Oel übergeht, welches abgehoben und über Aetzkali rectificirt wird.

Eigenschaften. Farbloses Oel von eigenthümlichem Geruch. Siedet bei 127°. Spec. Gew. = 0,939.

			MORLEY u. ABEL.
18 C	108	80,00	79,90
N	14	10,37	
13 H	13	9,63	9,78
$C^{18}NH^{13}$	135	100,00	

Gibt beim Erwärmen mit Iodvinafer Bivinetoluidin.

Verbindungen. *Hydriodvinetoluidin.* — *Darstellung* s. oben. — Schweres Oel von eigenthümlichem Knoblauchgeruch.

Chlorplatin-salzsaures Vinetoluidin. — Die Lösung des salzsauren Salzes wird eingedampft, vorsichtig mit Chlorplatin versetzt und sobald ein Niederschlag entsteht, Weingeist zugefügt, welcher anfangs den Niederschlag auflöst, beim Schütteln aber wieder absetzt; der Niederschlag wird mit Aether gewaschen. Blassgelb, bei 100° dunkel werdend, leicht löslich in Wasser und Weingeist. Hält 29,11 Proc. Platin, ist also $C^{18}NH^{13},HCl + PtCl$ (Rechn. verlangt 38,93 Proc. Pt.).

Bivinetoluidin.

$$C^{22}NH^{17} = C^{14}(C^{4}H^{5})^{2}NH^{5},H^{2}.$$

Wird Vinetoluidin mit Iodvinafer im Wasserbade erwärmt, so scheiden sich nach 2 bis 3 Tagen bei schwachem Schütteln in der ganzen Flüssigkeit schöne Krystalle aus, die sich im Wasserbade wieder lösen. Der überschüssige Iodvinafer wird durch Destillation entfernt, der Rückstand mit Kalilauge destillirt und die als leichtes Oel übergegangene Base über Aetzkali rectificirt.

Farbloses Oel vom Geruch des Vinetoluidins. Siedet bei 299°. Spec. Gew. = 0,924.

			Morley u. Abel.
22 C	132	80,98	80,90
N	14	8,59	
17 H	17	10,43	10,47
$C^{22}NH^{17}$	163	100,00	

Verbindung. *Hydriodbivinetoluidin.* — Scheidet sich beim Verdunsten der Lösung im Vacuum über Vitriolöl als Oeltropfen aus, die beim Berühren mit dem Glasstab krystallisiren. Zersetzt sich an der Luft, beim Erwärmen im Wasserbad und mit Weingeist. Hält 43,45 Proc. Iod, ist also $C^{22}NH^{17}$,HJ. (Rechnung verlangt 43,45 Proc.)

Trivinetoluidin.

$$C^{26}NH^{21} = C^{14}(C^4H^5)^3NH^4,H^2.$$

Beim Hinzudenken von 1 H = *Triäthylotoluylammonium* = $C^{14}H^5(C^4H^5)^3$,N. (Vergl. V, 746.)

Nur als Hydrat und in Verbindung mit Säuren bekannt.

Man erwärmt Bivinetoluidin mit Iodvinafer, bis sich Krystalle in der Flüssigkeit gebildet haben; nach dem Abdestilliren des Iodäthyls bleibt die Iodverbindung als schweres Oel, welches mit Silberoxyd erwärmt eine wässrige Lösung von *Trivinetoluidinhydrat* gibt. Diese schmeckt sehr bitter, reagirt stark alkalisch und fällt die Salze von Baryt, Strontian, Bittererde, Kalkerde, Alaunerde, Chromoxyd und die schweren Metalloxyde; der in Alaunerde-, Bleioxyd-, Antimonoxyd-, Zinnoxydul- und Zinnoxyd-Salzen erzeugte Niederschlag ist im Ueberschuss löslich, der im Kupferoxydsalze schwärzt sich beim Kochen. Quecksilberoxydsalze werden weifs gefällt.

Chlorplatin-salzsaures Trivinetoluidin. — Schöner krystallischer Niederschlag, unlöslich in kaltem, löslich in heifsem Wasser, woraus es in schönen Nadeln krystallisirt. Verliert beim Umkrystallisiren Platin.

			Morley u. Abel.
26 C	156	39,27	39,11
N	14	3,52	
22 H	22	5,54	5,64
Pt	99	24,85	24,71
3 Cl	106,2	26,82	
$C^{26}NH^{22}HCl,PtCl^2$	397,2	100,00	

Metoluidin.

$$C^{30}N^3H^{17} = C^{28}CyNAdH^{13},H^2.$$

Wilson (1850). *Chem. soc.* 3, 15; *Ann. Pharm.* 77, 216; *Pharm. Centr.* 1851, 110.

Bildung. Bei der Zersetzung des Toluidins durch Chlorcyan. (VI, 260.)

Darstellung. Man breitet Toluidin durch gelindes Erwärmen in einer etwas gebogenen Glasröhre aus und leitet mittelst des Aspirators Chlorcyandampf darüber, wobei die entwickelte Wärme hinreicht,

um die Substanz geschmolzen zu erhalten. Die entstandene harzige, aus salzsaurem Metoluidin bestehende Masse wird in Salzsäure haltendem Wasser gelöst, filtrirt, durch Kali gefällt, der Niederschlag einige Zeit mit der Kali haltenden Flüssigkeit gekocht, um mit dem Wasserdampf etwas unzersetztes Toluidin zu verjagen, mit Wasser gewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt.

Krystallblättchen. Krystallisirt am besten aus einem Gemisch von Wasser und Weingeist.

			WILSON.
30 C	180	75,31	74,54
3 N	42	17,58	
17 H	17	7,11	7,34
$C^{30}N^3H^{17}$	259	100,00	

Löst sich wenig in kaltem, etwas mehr in kochendem Wasser. Löst sich leicht in Salzsäure.

Chlorplatin-salzsaures Metoluidin. — Die salzsaure Lösung des Metoluidins gibt mit Chlorplatin einen dunkelgelben Niederschlag, der in Wasser und Weingeist unlöslich ist und bei 100° getrocknet werden kann.

			WILSON.
30 C	180	40,43	40,40
3 N	42	9,43	
18 H	18	4,04	4,24
Pt	99	22,17	22,15
3 Cl	106,2	23,93	
$C^{30}N^3H^{17},HCl + PtCl^2$	445,2	100,00	

Cyantoluidin.

$$C^{32}N^4H^{18} = C^{28}Cy^2Ad^2H^{12},H^2.$$

A. W. HOFMANN (1848). *Ann. Pharm.* 66, 144; *Chem. soc.* 1, 159; *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 67; *J. pr. Chem.* 51, 216; *Pharm. Centr.* 1848, 582.

Bildung (VI, 260).

Darstellung. Man leitet durch die weingeistige Lösung des Toluidins Cyangas. Die rothbraun gewordene Flüssigkeit setzt nach einigen Stunden ein krystallisches Gemenge verschiedener Substanzen ab, aus welchem durch Salzsäure das Cyantoluidin ausgezogen wird. — Dieses gleicht in jeder Beziehung dem Cyananilin, nur ist es noch weniger löslich in Weingeist und Aether.

Thiotolamsäure.

$$C^{14}NH^8S^2O^5 = C^{14}AdH^7,2SO^3 ?$$

L. HILKENKAMP (1855). *Ann. Pharm.* 95, 96.

Thiotoluolsäure.

Bildung. Beim Einwirken von schwefligsaurem Ammoniak auf Nitrotoluol.

Ist nur in Verbindung mit Salzbasen bekannt.

Darstellung des Ammoniaksalzes. Ein Gemisch von 60 Grm. Nitrotoluol, 400 Grm. einer kalt gesättigten wässrigen Lösung von schwefligsaurem Ammoniak, etwas kohlensaures Ammoniak und ein Liter absoluter Alkohol werden im Wasserbade in einem mit Kühlapparat versehenen Kolben so lange unter Zurückgiefsen des Destillats zum Sieden erhitzt, bis eine Probe der Flüssigkeit eurch Wasser nicht mehr getrübt wird. Durch den Zusatz ron kohlensaurem Ammoniak wird verhindert, dass die Flüssigkeit sauer wird und sich die entstandene Thionaphthamsäure wieder zersetzt. Die erkaltete Flüssigkeit wird von dem auskrystallisirten schwefligsauren Ammoniak abgegossen, unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak eingedampft; beim Erkalten schiefsen strahlenförmige Gruppen feiner Blättchen an, welche abfiltrirt und mit Aether übergossen werden, worin nach dem Umrühren die anhaftende Mutterlauge zu Boden sinkt, so dass die Blättchen mit dem Aether abgegossen werden können, worauf sie schnell auf 50 — 60° erwärmt und ins Vacuum gestellt werden. Durch Wiederholen dieses Verfahrens werden sie rein erhalten. — Aus der Mutterlauge krystallisiren kleine Warzen, welche, aus Weingeist krystallisirt, Blättchen des Ammoniaksalzes liefern.

Das *thiotolamsaure Ammoniak* bildet seidenglänzende, feine, fettig anzufühlende Blättchen, ist in Wasser sehr leicht löslich, so dass es daraus nicht krystallisirt werden kann, auch in Weingeist leicht löslich, in Aether unlöslich. Die wässrige Lösung ist schwach gelb, riecht eigenthümlich süfs und reagirt schwach sauer.

			HILKENKAMP.
14 C	84	41,18	40,84
2 N	28	13,72	14,08
12 H	12	5,89	6,35
2 S	32	15,68	15,41
6 O	48	23,53	23,32
$C^{14}NH^{8}(NH^{4}),2SO^{3}$	204	100,00	100,00

Die Säure verhält sich zu Toluol wie Thionaphthamsäure zu Naphthalin.

Wird in feuchter Luft allmälig rosenroth. Schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech und verkohlt. Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure bringen in der wässrigen Lösung selbst beim Kochen keine Veränderung hervor. Die sauren Lösungen färben sich an der Luft rosenroth. Aus salpetersaurem Silberoxyd wird durch die wässrige Lösung nach einiger Zeit, schneller durch die weingeistige Lösung, metallisches Silber ausgeschieden. Salzsaures Eisenoxyd wird purpurroth gefärbt, und nach einiger Zeit scheidet sich ein schwarzer Niederschlag aus. Die verdünnten Lösungen von schwefelsaurem und salzsaurem Kupferoxyd werden grün gefärbt, die erstere wird in der Wärme getrübt, in Sublimatlösung wird Calomel gefällt, die von Einfach-Cyaneisen wird getrübt und entwickelt schwachen Geruch nach Blausäure; eben so verhält sich Anderthalb-Cyaneisenkalium, doch tritt die Trübung später ein. Durch Einwirken von Chlor entsteht ein schweres gelbliches Oel, welches nach Chloranil riecht.

Thiotolamsaures Kali. — Man trägt thiotolamsaures Ammoniak in kochendes wässriges kohlensauses Kali und erhitzt, so lange sich

noch Ammoniak entwickelt, verdampft im Wasserbade zur Trockne und zieht den Rückstand mit kochendem absolutem Alkohol aus; aus der heifs filtrirten Lösung scheiden sich kleine Warzen aus, welche nach dem Trocknen ein schwach röthliches Pulver bilden. Aus Wasser krystallisirt es in kuglig vereinigten Blättchen. Ist in Wasser und Weingeist weniger löslich als das Ammoniaksalz.

			HILKENKAMP.
K	39,2	17,41	17,22
$C^{14}NH^6S^2O^6$	186	82,59	
$C^{14}NH^6KS^2O^6$	225,2	100,00	

Thiotolamsaures Natron. — Wie das Kalisalz dargestellt. Kleine Krystallwarzen, welche nach dem Trocknen ein weifses Pulver bilden. In Wasser leicht löslich, schwer löslich in Weingeist, unlöslich in Aether.

Thiotolamsaurer Baryt. — Man trägt das Ammoniaksalz in kochendes Barytwasser und kocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, fällt den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure und dampft die filtrirte Flüssigkeit ein, wobei sich weifse Krystallkrusten ausscheiden. In wasserhaltigem Weingeist leicht löslich, unlöslich in absolutem *Alkohol* und *Aether*.

Salicylimid.

$C^{42}N^2H^{18}O^6$.

ETTLING (1839). *Ann. Pharm.* 29, 309; 35, 261; *Pharm. Centr.* 1840, 836.
LAURENT. *Rev. scient.* 16, 393.

Salicymid, Salhydramid, Hydrure d'azosalicyle.

Bildung. Beim Einwirken von Ammoniak (oder Hydrothionammoniak) auf salicylige Säure ($3 C^{14}H^6O^4 + 2 NH^3 = C^{42}N^2H^{18}O^6 + 6 HO$, dem Hydrobenzamid entsprechend).

Darstellung. 1. Wird trocknes Ammoniakgas über salicylige Säure geleitet, so gesteht diese unter schwacher Wärmeentwicklung und Gewichtszunahme zur gelblichen Krystallmasse, die bei 30—40° schmilzt und ein geringes Sublimat gibt. ETTLING. 100 Th. trockne salicylige Säure nehmen nach ETTLING 9,69 Th. Ammoniak auf; die Gleichung für die Bildung des Salicylimid fordert 9,29 Th. — 2. Man löst 1 Maafs salicylige Säure in 3—4 Maafs Weingeist und fügt 1 Maafs wässriges Ammoniak zu. Es bilden sich schnell gelbweifse Nadeln von salicyligsaurem Ammoniak, welche die Flüssigkeit zuletzt fast erstarren machen. Bei gelindem Erwärmen löst sich Alles auf und beim Erkalten scheiden sich schwere hochgelbe Krystalle von Salicylimid aus. (Vergl. VI, 186.) Bei Anwendung von wenig Weingeist oder wenn die durch Erwärmen klar gewordene Flüssigkeit mit Wasser versetzt wird, so scheidet sich ein braungelbes Oel ab, welches sich allmälig in krystallisches Salicylimid verwandelt. ETTLING.

Eigenschaften. Hochgelbe glänzende, durchsichtige, harte, vierseitige Säulen des 1- u. 1-gliedrigen Systems. *Fig.* 121. (∞'P.∞P'.oP) u : v = 117° 30'; y : u = 93° 30'; y : v = 103° 30'. LAURENT. Die weingeistige Lösung reagirt alkalisch.

			Ettling.
42 C	252	72,83	
2 N	28	8,99	8,92
18 H	18	5,20	5,30
6 O	48	13,88	
$C^{42}N^{2}H^{18}O^{6}$	346	100,00	

Zersetzungen. 1. Schmilzt bei 300° zur braungelben Masse und gibt ein sehr leichtes weifses Sublimat. Der Rest erstarrt beim Erkalten zur durchsichtigen Masse, bei starkem Erhitzen verkohlt er sich. — 2. Wird von verdünnten Säuren in der Kälte nicht verändert, beim Erwärmen zerfällt es in salicylige Säure und das Ammoniaksalz der Säure. — 3. Beim Kochen mit Kalilauge entweicht viel Ammoniak und es bleibt salicyligsaures Kali. Die weingeistige Lösung lässt sich mit schwachem Kali ohne Zersetzung mischen. — 4. Mit Ammoniak übergossen beim Verdunsten der Flüssigkeit zerfällt es an der Luft allmälig zu einem schmutzig gelbgrünen Pulver. Die weingeistige Lösung mit Ammoniak versetzt färbt sich an der Luft schnell braun und absorbirt ein ihr gleiches Maafs Sauerstoff. — 5. Die weingeistige Lösung gibt beim Einleiten von Hydrothion Thiosalicol.

Verbindungen. Scheint nicht in Wasser löslich zu sein.

Salicylimid-Blei. — a. Wird eine wässrige Bleizuckerlösung mit dem 10fachen Maafs Weingeist vermischt, erwärmt und nach Zusatz von etwas Ammoniak so lange mit einer Lösung von Salicylimid und etwas Ammoniak versetzt, als der anfangs entstandene Niederschlag sich in der heifsen Flüssigkeit wieder löst, so setzt diese beim Erkalten ein hochgelbes schweres körniges Pulver ab, das nach dem Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen dem Chromgelb ähnlich ist.

b. In einer mit Ammoniak und Wasser vermischten Lösung von Salicylimid erzeugt Bleizuckerlösung hellgelbe Flocken, die nach dem Trocknen beim Reiben sehr electrisch werden.

Salicylimid-Eisen. — Man versetzt salzsaures Eisenoxyd mit so viel Tartersäure, dass überschüssiges Ammoniak keinen Niederschlag erzeugt und mischt eine heifs bereitete Lösung von Salicylimid in Ammoniak haltendem Weingeist hinzu, die so viel Ammoniak hält, dass sie durch das 40fache Maafs kaltes Wasser nicht getrübt wird. Das Gemisch wird augenblicklich dunkelblutroth und scheidet nach einigen Secunden gelbrothe Flocken aus, die bald dunkler, feuriger und körniger werden. Wird mit Wasser gewaschen und getrocknet. — Wenn die Eisenoxydlösung etwas vorwaltet, so setzt sich der Niederschlag schnell zu Boden. Die Mutterlauge ist klar; nach einigen Monaten scheiden sich daraus sehr kleine dunkelviolette, stark glänzende Krystalle von rothbraunem Pulver ab. — Statt Salicylimid kann auch salicylige Säure angewendet werden, doch scheidet sich dann die Verbindung erst später aus.

Dunkel feurigroth, körnig, dem Eisenoxyd ähnlich. Ziemlich leicht.

			Ettling.
$Fe^{2}O^{3}$	80	19,23	19,46
42 C	252	60,57	60,57
3 N	42	10,09	8,57
18 H	18	4,33	4,30
3 O	24	5,78	7,10
$C^{42}N^{3}H^{18}O^{3},Fe^{2}O^{3}$	416	100,00	100,00

Ist nach Gerhardt $C^{42}N^2fe^2(NfeH^3)H^{15}O^6$, d. h. Salicylimid, worin Substitution von 2 At. H durch 2 At. fe und von 1 At. H durch Ferammonium stattfindet (fe = $\frac{2}{3}$Fe; Ferammonium = $NfeH^3$, d. h. Ammonium, worin 1 At. H durch fe vertreten ist). — Die Bildung der Verbindung erklärt sich entsprechend der des Salicylimids aus freier salicyliger Säure durch die Gleichung $3C^{14}H^5O^3, Fe^2O^3, NH^3 + 2NH^3 = C^{42}N^3H^{18}O^3, Fe^2O^3 + 6HO$. L.

Schmilzt beim Erhitzen über 100° und lässt unter Verbreitung weifser Nebel Kohlenstoffeisen. — Behält beim Kochen mit Wasser zwar die feurigrothe Farbe, aber der Eisengehalt steigt auf 20,5 Proc., das Wasser färbt sich gelb, lässt beim Verdampfen einen geringen Rückstand und gibt mit essigsaurem Kupferoxyd einige Flitter von Salicylimidkupfer. — Wird durch kalte sehr verdünnte Salzsäure nicht verändert; gibt beim Erwärmen mit starker eine gelbe Lösung und beim Kochen scheidet sich salicylige Säure aus. Wird von mit Weingeist verdünnter Salzsäure schon in der Kälte gelöst; die Lösung gibt nach einiger Zeit mit Chlorplatin Platinsalmiak. — Die Lösung in wässriger Salzsäure setzt mit Hydrothion Schwefel ab, gibt mit Einfach-Cyaneisenkalium nach einiger Zeit Berlinerblau, wird mit Anderthalb-Cyaneisen sogleich smaragdgrün und setzt nach einigen Stunden Berlinerblau ab.

Löst sich in Weingeist mit dunkelblutrother Farbe; Wasser fällt daraus eine hellere Verbindung, 29,5 Proc. Eisenoxyd haltend, die darüber stehende Flüssigkeit gibt mit essigsaurem Kupferoxyd-Ammoniak kein Salicylimidkupfer, sondern einen schmutzig graugrünen Niederschlag.

Salicylimidkupfer. — Beim Vermischen einer sehr verdünnten Lösung von Salicylimid mit essigsaurem Kupferoxydammoniak entsteht eine smaragdgrüne Flüssigkeit, welche nach 10 Minuten unter Entfärbung smaragdgrüne glänzende, gekreuzte Krystallblättchen ausscheidet; diese werden mit Weingeist gewaschen, bis dieser farblos abläuft und getrocknet. Wird bei der Darstellung von salicyligsaurem Kupferoxyd (VI, 190) die freie Essigsäure mit Ammoniak neutralisirt, so fällt Salicylimidkupfer gemengt mit Kupferoxyd nieder.

Sehr leichte, satt dunkelgrüne, stark atlasglänzende Krystallblättchen. Fällt aus einer Lösung in mit etwas Ammoniak und Weingeist zersetztem Wasser auf Zusatz von essigsaurem Kupferoxyd mit blass blaugrüner Farbe nieder.

			Ettling.
3 Cu	95,4	20,92	25,53
42 C	252	55,34	
3 N	42	9,22	8,97
18 H	18	3,95	4,04
6 O	48	10,54	
$C^{42}N^3H^{18}Cu^3O^6$	455,4	100,00	

Ist nach Gerhardt Salicylimid, worin Substitution von 2 At. H durch 2 Cu und von 1 At. H durch $NCuH^3$ (Cuprammonium) stattfindet = $C^{42}N^2Cu^2(NCuH^3)H^{15}O^6$. — Die Bildung der Verbindung geschieht nach der Gleichung $2C^{14}CuH^5O^4 + C^{14}CuH^5O^4, NH^3 + 2NH^3 = C^{42}N^3Cu^3H^{18}O^6 + 6HO$. L.

Schmilzt beim Erhitzen zur blutrothen Masse, entwickelt grünlichen Dampf, der sich zu Oeltropfen verdichtet, die beim Erkalten krystallisiren und sich vollständig verflüchtigen lassen, nach Benzoe riechend. Bei stärkerer Hitze wird der Rückstand fest und verbrennt schwer zu Kupferoxyd. — Wird von kalter verdünnter Salzsüure mit

grüner Farbe gelöst und beim Neutralisiren der Säure, selbst mit ziemlich überschüssigem Kali, unverändert gefällt. Gibt beim Erwärmen mit starken Säuren das Ammoniaksalz und Kupferoxydsalz der Säure unter Entwicklung von salicyliger Säure. — Wird von schwacher Kalilauge in der Kälte nicht, beim Kochen nur langsam angegriffen. Bei längerem Kochen färbt sich die Flüssigkeit plötzlich hellkupferroth und setzt an den Wänden eine pechartige rothe Masse ab; die übrige Flüssigkeit ist noch grasgrün und hält noch Flitter von unzersetzter Substanz. — Die wässrige oder weingeistige Lösung wird durch Hydrothion nur langsam zersetzt. Das gelbe Filtrat riecht nach Hydrothionammoniak und auf dem Filter bleibt Schwefelkupfer.

Löst sich kaum in Wasser und Weingeist.

Das Salicylimid löst sich sehr wenig in kaltem, in 50 Th. heifsem Weingeist und krystallisirt beim Erkalten gröfstentheils heraus. Wasser fällt die Lösung nicht, wenn sie vorher mit Ammoniak versetzt wurde.

Bromsalicylimid.

$C^{42}N^2Br^3H^{15}O^6$.

PIRIA (1838). *Ann. Pharm.* 30, 175.

Bromosamid.

Entsteht beim Einwirken von Ammoniak auf bromsalicylige Säure; verhält sich genau wie Chlorsalicylimid.

			PIRIA.
42 C	252	43,23	42.93
2 N	28	4,80	5,07
15 H	15	2,57	2,67
3 Br	240	41,17	40,70
6 O	48	8,23	8,63
$C^{42}N^2Br^3H^{15}O^6$	583	100,00	100,00

Chlorsalicylimid.

$C^{42}N^2Cl^3H^{15}O^6$.

PIRIA (1835). *Ann. Pharm.* 30, 172.

Chlorosamid.

Bildung. Beim Einwirken von Ammoniakgas auf chlorsalicylige Säure. ($3C^{14}ClH^5O^4 + 2NH^3 = C^{42}N^2Cl^3H^{15}O^6 + 6HO$.)

Darstellung. Man leitet trocknes Ammoniakgas über chlorsalicylige Säure, zerreibt die entstandene harzige Masse, lässt von neuem Ammoniakgas darüber strömen und wiederholt dieses, bis keine Einwirkung mehr stattfindet, d. h. kein Wasser mehr gebildet wird, löst die gelbe Masse in wasserfreiem Alkohol oder heifsem wasserfreien Aether, woraus das Chlorsalicylimid beim Erkalten krystallisirt.

Eigenschaften. Gelbe irisirende Krystallschuppen.

			PIRIA.
42 C	252	56,10	55,39
2 N	28	6,23	6,45
15 H	15	3,34	3,43
3 Cl	106,2	23,64	21,46
6 O	48	10,69	
$C^{42}N^2Cl^3H^{15}O^6$	449,2	100,00	100,00

Gibt beim Erhitzen mit Säuren Ammoniak und chlorsalicylige Säure. Entwickelt mit wässrigem heifsem Weingeist Ammoniak.

Löst sich nicht in Wasser, färbt es aber bei längerer Berührung gelb.

Löst sich in heifsem wasserfreien *Weingeist* und *Aether*.

Unbekannter Stammkern $C^{14}H^{10}$.

Nebenkerne.

A. *Sauerstoffkern* $C^{14}H^8O^2$.

Pyroguajacin = $C^{14}H^8O^2$?

Pelletier u. Deville (1843). *Compt. rend.* 17, 1143; *Pharm. Centr.* 1844, 95.

Ebermaier. *J. pr. Chem.* 62, 291; *Pharm. Centr.* 1854, 689.

Bildung und Darstellung. Wird bei der trocknen Destillation des Guajakharzes neben Guajacen und Pyrojacsäure erhalten; vielleicht nicht aus allen Sorten des Harzes, da es von Will unter den Destillationsproducten desselben (*Ann. Pharm.* 89, 345) nicht erwähnt wird.

Eigenschaften. Perlglänzende Blättchen, ohne Zersetzung verdampfbar. Pelletier u. Deville. Bildet beim Sublimiren im Mohr'schen Apparate (VI, 24) Blättchen oder lange Nadeln. Ebermaier. Schmilzt bei 180°. Pelletier u. Deville.

			Pelletier u. Dev.	Ebermaier.
14 C	84	77,78	76,95	78,46
8 H	8	7,40	7,46	6,97
2 O	16	14,82	15,59	14,57
$C^{14}H^8O^2$	108	100,00	100,00	100,00

Ist nach Ebermaier = $C^{14}H^5O^2$ (welches 78,50 Proc. C und 6,54 Proc. H verlangt) und nach Knop (*Pharm. Centr.* 1844, 690) vielleicht tolusaure Carbolsäure) $C^{28}H^{12}O^4 = C^{12}H^5O, C^{15}H^7O^3$, wogegen jedoch die Zersetzung durch Schwefelsäure spricht. Diese so wie das Verhalten gegen Chlor lässt vermuthen, dass die von Ebermaier untersuchte Substanz nicht rein war. L.

Zersetzungen. 1. Gibt mit *Salpetersäure* eine purpurrothe Lösung, welche durch Wasser nicht gefällt wird. Ebenso verhält sich wässrige Chromsäure. — 2. Wird zu in Wnsser suspendirtem Pyroguajacin tropfenweis Vitriolöl gefügt und erwärmt, so färbt es sich anfangs gelb und gibt dann eine rosenfarbene Lösung, welche später grün wird und zuletzt einen schwarzblauen Körper ausscheidet, welcher die Flüssigkeit violett färbt. Vitriolöl erhitzt sich mit Pyroguajacin sehr stark, wird braun, dann schmutzig grün, zuletzt dunkelblau, indem sich ein schwarzblauer Körper ausscheidet, welcher Schwefel (aber nicht als Schwefelsäure) enthält. — 3. In Wasser suspendirtes Pyroguajacin färbt sich beim Einleiten von Chlorgas gelb, ballt sich zusammen und wird dunkelbraun, das noch feuchte Product und das Waschwasser zeigen einen auffallenden Moschusgeruch, welcher nach dem Trocknen verschwindet. — 4. Aetzammoniak färbt das Pyroguajacin gelb; die weingeistige Lösung mit Ammoniak gesättigt gibt beim Verdampfen fast unverändertes Pyroguajacin. — 5. Die weingeistige Lösung von Pyroguajacin reducirt salpetersaures Silberoxyd.

Das Pyroguajacin löst sich nicht in Wasser.

Das Pyroguajacin quillt in kaltem Kali bedeutend auf und gibt beim Erhitzen eine Lösung, welche beim Erkalten zur weifsen Masse erstarrt, woraus, wenn sie mit Kohlensäure gesättigt ist, durch Weingeist unverändertes Pyroguajacin ausgezogen wird.

Löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

Pyrojaksäure.

($C^{14}H^8O^4 = C^{14}H^8O^2,O^2$?)

UNVERDORBEN (1826). *Pogg.* 8, 402.
PELLETIER u. DEVILLE. *Compt. rend.* 17, 1143. — *N. Ann. Chim. Phys.* 12, 228; *N. J. Pharm.* 6, 118; *J. pr. Chem.* 33, 318; *Pharm. Centr.* 1844, 45.
SOBRERO. *N. J. Pharm.* 4, 381; *Compt. rend.* 17, 677; *Pharm. Centr.* 1844. 19.
VÖLKEL. *Ann. Pharm.* 89, 345; *J. pr. Chem.* 00, 000; *Pharm. Centr.* 1854, 434.

Guajakbrandsäure, UNVERDORBEN, *Pyroguajaksäure*, VÖLKEL, *Hydrure de guajacile*, PELLETIER u. DEVILLE, *Acide pyrogaïque*, SOBRERO.

Darstellung. 1. Man destillirt das durch trockne Destillation des Guajakharzes erhaltene Oel mit 6 Th. Wasser und $^1/_8$ Th. Kalihydrat, so lange das Destillat noch Geruch besitzt, giefst die rückständige Flüssigkeit vom Theer ab, verdünnt sie mit 2 Th. Wasser, setzt sie der Luft aus und dampft sie unter öfterer Erneuerung des Wassers so lange ab, bis sie nicht mehr riecht; beim Destilliren der mit Schwefelsäure versetzten Flüssigkeit sammelt sich in der Vorlage unter dem Wasser ein gelbgrünes Oel an. UNVERDORBEN.

2. Das bei der Destillation von Guajakharz übergegangene schwere Oel wird in Kali gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und in der Retorte so lange sieden gelassen, als noch gelbes leichtes Oel übergeht: der Rückstand wird mit so viel Schwefelsäure versetzt, dass nicht alles Kali in schwefelsaures Salz verwandelt wird, das abgeschiedene Oel in Kali gelöst, die Lösung so lange in der Retorte gekocht, bis das übergehende milchige Wasser auf Zusatz von wenig Kali vollkommen klar wird und alsdann das Oel wieder ausgeschieden (3 Pfd. Harz lieferten so 160 Grm. Oel); dieses wird im Vacuum über Vitriolöl getrocknet (weil Chlorcalcium darin etwas löslich ist und dieses dann beim Destilliren Wasser entweichen lässt) und rectificirt; bei 100° beginnt es schwach zu kochen, bei 200° ist es in vollem Sieden, doch geht zwischen 200 und 203° nur wenig über, $^1/_3$ des Oels bei 203 bis 210°, die Hälfte bei 210 bis 220° und der geringe gefärbte Rest bei 220 bis 230°. Durch wiederholte fractionirte Destillation wird es von einem beigemengten leicht veränderlichen Oel befreit und endlich bei 205° siedende reine Pyrojaksäure erhalten. VÖLKEL.

3. Das bei der trocknen Destillation von Guajakharz erhaltene Gemenge von Guajacen (V, 495) und Pyrojaksäure wird mit Wasser gewaschen und behutsam destillirt; zuerst geht alles Guajacen mit etwas Wasser über, erst bei erhöhter Temperatur destillirt die Pyrojaksäure, der mittlere Theil des bei ungefähr 210° erhaltenen Destillats enthält die reine Säure, die durch wiederholtes Rectificiren in Kohlensäuregas farblos erhaltea wird. — Man kann auch das Bleisalz durch Schwefelsäure zersetzen, die Flüssigkeit mit Aether schütteln, die ätherische Lösung mit Wasser waschen und im Kohlensäurestrom fractionirt destilliren. SOBRERO. — Sie ist sehr schwer rein zu erhalten; die Reinigung wird wie beim Kreosot vorgenommen. DEVILLE u. PELLETIER.

Eigenschaften. Farbloses Oel; spec. Gew. = 1,119 bei 22°, SOBRERO; 1,125 bei 16°, VÖLKEL. Von schwachem eigenthümlichen, dem des Kreosot ähnlichen Geruch und stechend pfefferartigen, an Nelkenöl erinnernden Geschmack. Siedet bei 210°, SOBRERO, bei 205°, VÖLKEL. Dampfdichte = 4,49, DEVILLE u. PELLETIER; = 4,898, SOBRERO. Röthet nicht Lackmus.

			SOBRERO.	VÖLKEL.
14 C	84	67,74	68,78	68,92
8 H	8	6,45	6,84	6,38
4 O	32	25,81	24,38	24,70
$C^{14}H^8O^4$	124	100,00	100,00	100,00

	Maafs.	Dampfdichte.
C-Dampf	14	5,8240
H-Gas	8	0,5544
O-Gas	2	2,2186
Pyrojaksäure-Dampf	2	8,5970
	1	4,2980

Ist nach SOBRERO $C^{15}H^{9}O^{4}$, nach VÖLKEL $C^{15}H^{8}O^{4}$. — Die von SOBRERO untersuchte Pyrojaksäure war nicht rein; in reinem Zustande ist sie $C^{14}H^{8}O^{4}$, DEVILLE. Die Formel $C^{16}H^{8}O^{4}$ würde 70,5 Proc. C verlangen. L.

Zersetzungen. 1. Verbrennt mit weifser rufsender Flamme. SOBRERO. — 2. Wird von Salpetersäure, selbst sehr verdünnter, schon in der Kälte sehr heftig angegriffen unter Bildung von Oxalsäure und einem rothbraunen Harze, SOBRERO, VÖLKEL; wird in der wässrigen Lösung durch Flüssigkeiten, welche leicht Sauerstoff abgeben, z. B. zweifach-chromsaures Kali, schwefelsaures Eisenoxyd, in ein rothbraunes Harz verwandelt. VÖLKEL. Die weingeistige Lösung reducirt Gold- und Silber-Salze zu Metall, Eisenoxyd- und Kupferoxyd-Salze zu Oxydulsalzen. SOBRERO. — 3. Gibt mit Chlor oder Brom eine krystallisirbare Säure, worin die Hälfte des Wasserstoffs durch Chlor oder Brom vertreten ist. PELLETIER u. DEVILLE. Gibt mit Chlor eine krystallische leicht schmelzbare Masse, welche bei gelindem Erhitzen in langen weifsen Nadeln sublimirt; ähnlich verhalten sich Iod und Brom. SOBRERO. Die krystallische Substanz verschwindet wieder beim Einwirken von mehr Chlor. VÖLKEL. — 4. Färbt sich in Berührung mit wässrigem Kali an der Luft allmälig roth und zuletzt dunkelgrün. PELLETIER u. DEVILLE, SOBRERO. Im reinen Zustande zeigt sich diese Färbung nicht nach 2 Monaten. VÖLKEL.

Verbindungen. Die Pyrojaksäure löst sich wenig in Wasser.

Löst sich in Vitriolöl, durch Wasser unverändert fällbar. VÖLKEL.

Gibt mit Basen krystallisirbare Salze, welche sich in feuchtem Zustande schwarz färben; zersetzt nicht die kolensauren Salze. PELLETIER u. DEVILLE. Löst sich leicht in wässrigem Kali, zersetzt nicht die kohlensauren Alkalien. PELLETIER u. DEVILLE. Löst sich nicht in Ammoniak. SOBRERO.

Gibt mit Kali und Ammoniak weifse krystallisirbare Massen. VÖLKEL.

Das Kalisalz färbt sich beim Schmelzen an der Luft blau, löst sich wenig in absolutem Weingeist, noch weniger in Aether. UNVERDORBEN.

Die Salze der alkalischen Erden und schweren Metalloxyde sind in Wasser schwer löslich. UNVERDORBEN.

Die weingeistige Lösung der Säure gibt in basisch essigsaurem Bleioxyd einen in Wasser unlöslichen, in starkem Weingeist löslichen Niederschlag, welcher bei 100° schmilzt. SOBRERO. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man eine weingeistige, mit Ammoniak versetzte Lösung der Säure mit einer ammoniakalischen Bleizuckerlösung versetzt. VÖLKEL.

			SOBRERO.	VÖLKEL.
14 C	84	24,16	25,55	25,62
8 H	8	2,31	2,30	2,26
4 O	32	9,18	9,45	9,31
2 PbO	223,6	64,35	62,70	62,81
$C^{14}H^{8}O^{4}$,2PbO	347,6	100,00	100,00	100,00

Die Pyrojaksäure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Orcin.

$$C^{14}H^{8}O^{4} = C^{14}H^{8}O^{2},O^{2}?$$

ROBIQUET (1829). *Ann. Chim. Phys.* 42, 236; *Br. Arch.* 36, 315. — *Ann. Chim. Phys.* 58, 320; *N. Br. Arch.* 5, 174. — *J. Pharm.* 21, 269; *J. pr. Chem.* 6, 130; *Ann. Pharm.* 15, 289. — *Pharm. Centr.* 1835, 438; 1838, 690.

LIEBIG u. WILL *Ann. Pharm.* 27, 147.

DUMAS. *Ann. Pharm.* 27, 140; *J. pr. Chem.* 16, 422. — *Pharm. Centr.* 1838, 691.

SCHUNCK. *Ann. Pharm.* 41, 159; 54, 269; *Pharm. Centr.* 1845, 727.

GERHARDT. *Compt. chim.* 1845, 287.

STENHOUSE. *Phil. transact.* 1848, 85; *Ann. Pharm.* 68, 93, 99; *J. pr. Chem.* 45, 180. — *Pharm. Centr.* 1848, 318.

STRECKER. *Ann. Pharm.* 68, 108.

LAURENT u. GERHARDT. *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 315; *N. J. Pharm.* 14, 304; *J. pr. Chem.* 45, 304.

Vorkommen. Scheint in den zur Bereitung von Orseille und Lackmus dienenden Flechten zum Theil fertig gebildet enthalten zu sein.

Bildung. 1. Beim Kochen der Orsellinsäure mit Wasser und daher auch beim Kochen von Lecanorsäure (Alpharosellsäure), der Erythrinsäure, des Pikroerythrins und der Evernsäure mit Alkalien, indem diese hierbei zuerst Orsellinsäure liefern. — 2. Bei der trocknen Destillation von Lecanorsäure, Erythrinsäure, Evernsäure und Pikroerythrin.

Darstellung. 1. Man erschöpft trockne *Variolaria dealbata* durch kochenden Weingeist, befreit die Lösung durch Abdampfen und Erkaltenlassen von dem sich abscheidenden Halbharz, dampft die übrige Flüssigkeit zum Extract ein und zieht dieses mit Wasser aus. Die wässrige Lösung zum Syrup abgedampft, scheidet nach einigen Tagen Krystalle von Orcin aus, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser mit Thierkohle gereinigt werden, wobei aber die Thierkohle viel Orcin absorbirt. Robiquet. — 2. Man macerirt eine Roccella- oder Lecanora-Art mit Kalkmilch, lässt die colirte Flüssigkeit einige Stunden im offnen Kessel kochen, dampft auf $^1/_4$ ab, leitet Kohlensäure hindurch, so lange kohlensaurer Kalk niederfällt, und verdampft das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand wird mit dem 3- bis 4-fachen Volum starken Weingeist ausgekocht, die Lösung filtrirt und zum Krystallisiren hingestellt; nach 3 bis 4 Tagen werden die dunkeln Krystalle zwischen Papier getrocknet, in dem 3- bis 4-fachen Maafs wasserfreien Aether gelöst und die filtrirte Lösung im Vacuum verdunsten gelassen. Die erhaltenen grofsen 6seitigen Säulen werden durch Umkrystallisiren noch blasser. Stenhouse.

3. Völlig farbloses Orcin erhält man auf folgende Weise: Man kocht Orsellinsäure oder Erythrinsäure $^1/_2$ oder 1 Stunde mit Wasser, wobei sich viel Kohlensäuregas entwickelt; die abgedampfte Lösung (etwa mit etwas Thierkohle) scheidet beim Erkalten viel farblose Orcinkrystalle aus. Stenhouse. — 4. Oder man kocht reine Lecanorsäure oder die grüne Mutterlauge derselben (s. die Bereitung der Lecanorsäure aus *Lecanora parella*) mit starkem Barytwasser, fällt nach vollendeter Zersetzung den Baryt durch eingeleitete Kohlensäure, erhitzt die Flüssigkeit zum Kochen, filtrirt und lässt die eingedampfte Flüssigkeit krystallisiren. Zur Reinigung werden die Krystalle in heifsem Wasser gelöst, mit Alaunerde- oder Eisenoxyd-Hydrat gekocht, bis die Flüssigkeit ziemlich farblos ist, filtrirt und krystallisiren gelassen. Alaunerde- oder Eisenoxyd-Hydrat nehmen das Pigment auf, durch welches das unreine Orcin gefärbt ist, beim Behandeln mit Salzsäure bleibt es als harzähnliche, in Wasser unlösliche, leicht in Weingeist und Aether lösliche Masse zurück. Wenn das Orcin noch gefärbt bleibt, so wird es aus einer Retorte destillirt und die Destillation unterbrochen, wenn die Orcindämpfe die färbende Materie mit herübernehmen. Die wässrige Lösung des Destillats im Vacuum oder über Vitriolöl verdunstet, liefert fast farblose, etwas gelbliche oder blaurothe Krystalle. Schunck.

Um aus dem gewässerten krystallisirten Orcin das wasserfreie Orcin zu erhalten, wird es im Vacuum über Vitriolöl getrocknet, oder wiederholt aus wasserfreiem Aether umkrystallisirt, Schunck,

oder nach dem Trocknen bei 100° in einer kleinen, von allen Seiten erhitzten Retorte destillirt, wobei anfangs etwas Wasser übergeht, wenn aber die Masse in vollem Kochen ist, eine wasserhelle Masse destillirt, die nach einigen Stunden krystallisch und undurchsichtig wird.

Eigenschaften. Farblos, krystallisch. Siedet, durch Aufkochen vom Wasser befreit, bei 287—280°. DUMAS. Bei raschem Destilliren unverändert destillirbar. Dampfdichte 5,7. DUMAS.

Die wässrige Lösung schmeckt sehr süfs, ekelerregend. Färbt nicht Lackmus.

	Trocken.		ROBIQUET.	DUMAS.	STENHOUSE.
14 C	84	67,76	66,81	67,58	68,04
8 H	8	6,45	6,82	6,50	6,70
4 O	32	25,81	26,37	25,92	5,26
$C^{14}H^8O^4$	124	100,00	100,00	100,00	100,00.

	Maafs.	Dampfdichte.
C-Dampf	14	5,8240
H-Gas	8	0,5544
O-Gas	2	2,2186
Orcin-Dampf	$^3/_2$	8,5970
	1	5,731

Isomer mit Saligenin.

Zersetzungen. 1. Gibt mit Salpetersäure eine Lösung, welche beim Erhitzen roth wird, hierauf plötzlich viel salpetrige Dämpfe entwickelt und rothe harzige Flocken absetzt, die nach dem Trocknen hellroth sind, sich in Weingeist mit gelber, in Alkalien mit brauner Farbe lösen, daraus durch Säuren fällbar. Bei längerem Kochen lösen sich die Harzflocken wieder auf, die Flüssigkeit wird hochgelb und hält nur Oxalsäure. ROBIQUET, SCHUNCK. Nach ROBIQUET bildet sich hierbei keine Oxalsäure. — 2. Färbt sich beim Kochen mit zweifach-chromsaurem Kali nach einiger Zeit dunkelbraun und gibt ein dunkelbraunes Sediment; bei Zusatz von Schwefelsäure findet die Zersetzung viel schneller statt. — 3. *Brom* bildet mit festem oder concentrirten wässrigen Orcin unter Wärmeentwicklung Hydrobromsäure und eine braune Krystallmasse von Tribromorcin, gefärbt durch ein braunes Harz. DUMAS, LAURENT u. GERHARDT. — In einem Strom von *Chlorgas* schmilzt das Orcin unter starker Wärmeentwicklung und Entweichen von viel Salzsäuregas; das Product erstarrt zu einer Krystallmasse von Chlororcin. SCHUNCK, STENHOUSE. Mit Iod lässt sich Orcin unverändert zusammenschmelzen. SCHUNCK. — 4. Orcin färbt sich mit einigen Tropfen Chlorkalk anfangs purpurroth wie Orsellinsäure, wird aber bald tief gelb. STENHOUSE. — 5. Wird bei Gegenwart von Wasser durch gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak und Sauerstoff in Orcein verwandelt. ($C^{14}H^8O^4 + NH^3 + 6O = C^{14}NH^7O^6 + 4HO$.) Trocknes Orcin in trockner mit Ammoniakgas gemischter Luft bleibt unverändert, befeuchtetes in einem Gemenge von Luft und Ammoniakgas absorbirt Sauerstoff aus der Luft und viel Ammoniak unter Bildung von Orcein; bei Anwendung von Ammoniakgas und reinem Sauerstoff ist die Absorption reichlicher, aber es entsteht statt des Orceins eine braune Substanz. — Bei Abschluss der Luft wird das Orcin durch Ammoniak nicht gefärbt. — Die mit einigen Tropfen Ammoniak versetzte wässrige Lösung von Orcin färbt sich allmälig braungelb und ist nach 2tägigem Aussetzen an die Luft dunkelbraunroth. — Orcin über

wässrigem Ammoniak unter eine Glocke gestellt, färbt sich allmälig dunkler braun; am folgenden Tage gibt es mit Wasser eine braunrothe Lösung, wird es aber einige Zeit trocken der Luft ausgesetzt, so geht die braune Farbe in dunkelviolett über und Wasser gibt eine schön rothviolette Lösung, besonders bei Zusatz von noch etwas Ammoniak. BOBIQUET. — 6. Der Niederschlag, welcher wässriges Orcin mit salpetrrsaurem Silberoxyd und Ammoniak gibt, wird beim Kochen unter Bildung eines Silberspiegels, indem die Flüssigkeit roth wird, reducirt. Dreifach-Chlorgold wird durch wässriges Orcin in der Kälte langsam, beim Erhitzen sogleich reducirt, indem ein dunkelbraunes Pulver ausgeschieden wird. SCHUNCK.

Verbindungen. Mit Wasser.

a. *Gewässertes Orcin.* — Das wasserfreie Orcin zieht begierig Feuchtigkeit aus der Luft an und verwandelt sich in gewässertes Orcin. — Farblose nadelförmige Krystalle aus schiefen 6seitigen Säulen, gewöhnlich mit einer schiefen Endfläche bestehend. ∞P. ∞P∞. —P∞ und zuweilen oP, MILLER (*Ann. Pharm.* 68, 103); *Fig.* 103 ohne *m*-Flächen, LAURENT u. GERHARDT; ∞P : ∞P = 101° 30', LAURENT, 102° 24', MILLER; ∞P∞ : oP = 83° 57', MILLER, ∞P∞ : ∞P = 129° 15', LAURENT u. GERHARDT; ∞P∞ : —P∞ = 136° 30', LAURENT, 136° 16', MILLER; sehr leicht spaltbar nach ∞P∞. Schmilzt bei gelinder Hitze und kommt bei stärkerem Erhitzen ins Kochen, indem zuerst alles Wasser entweicht und später wasserfreies Orcin sich verflüchtigt. Verliert im Vacuum über Vitriolöl bei 100° und beim Destilliren 2 At. Wasser.

	Krystallisirt.		DUMAS.	WILL.	SCHUNCK.	STENHOUSE.
14 C	84	59,15	57,22	57,93	58,08	58,90
10 H	10	7,04	6,87	6,75	7,24	6,82
6 O	48	33,81	35,91	35,32	34,68	34,24
$C^{14}H^8O^4$+2Aq	142	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

b. *Wässriges Orcin.* — Das Orcin ist sehr leicht in Wasser löslich.

Wässriges Orcin gibt mit salzsaurem Eisenoxyd einen dunkelrothen Niederschlag, welchem Ammoniak das Orcin entzieht. SCHUNCK.

Orcin-Bleioxyd. — a. Man fällt wässriges Orcin mit Bleiessig, kocht den Niederschlag mit Bleizucker und wäscht mit Wasser. DUMAS, SCHUNCK. Der anfangs weifse Niederschlag wird, auch wenn überschüssiges Orcin angewendet war, an der Luft bald roth. SCHUNCK. — b. Man versetzt wässriges ammoniakalisches Orcin tropfenweis mit salpetersaurem Bleioxyd, bis ungefähr die Hälfte ausgefällt ist, digerirt den Niederschlag mit der Flüssigkeit und wäscht mit kochendem Wasser. DUMAS.

			DUMAS nach a.	DUMAS nach b.	SCHUNCK.	STENHOUSE.	
4 PbO	448	80,86	79,95	79,60	79,81	78,07	80,51
14 C	84	15,16	15,75	15,34	13,91		
6 H	6	1,08	1,14	1,18	1,18		
2 O	16	2,90	3,15	3,88	5,10		
$C^{14}H^6Pb^2O^4$,2PbO	554	100,00	100,00	100,00	100,00		

Mit überschüssigem Bleizucker gibt wässriges Orcin einen sich schnell roth färbenden Niederschlag, welcher 82,83 Proc. Blei hält. STENHOUSE.

Wässriges Orcin fällt nicht schwefelsaures Kupferoxyd, Sublimat, salpetersaures Silberoxyd; auf Zusatz von Ammoniak entsteht mit salpetersaurem Silberoxyd in der Kälte ein flockiger Niederschlag.

Das Orcin löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

Wird von Thierkohle absorbirt wie die Farbstoffe.

Tribromorcin.

STENHOUSE (1848). *Phil. transact.* 1848, 87; *Ann. Pharm.* 88, 96; *Pharm. Centr.* 1848, 318.

LAURENT u. GERHARDT. *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 317; Ausz. *Compt. rend.* 27, 164; *N. J. Pharm.* 14, 304; *J. pr. Chem.* 45, 304; *Pharm. Centr.* 1848, 717.

Bromorceid.

Bildung und Darstellung. Brom entwickelt mit Orcin schon in der Kälte viel Hydrobromsäure; die anfangs flüssige, nach dem Verjagen des überschüssigen Broms erstarrte Masse wird in Weingeist gelöst, während des Kochens Wasser zugefügt und von den während des Erkaltens zuerst ausgeschiedenen unreinen Krystallen die darüber stehende Flüssigkeit decanthirt. Diese gesteht beim Erkalten zu gelblichen seidenglänzenden Nadeln. LAURENT u. GERHARDT. — Man fügt zu concentrirtem wässrigen Orcin so lange Brom, als eine Einwirkung stattfindet, die niederfallende braunrothe Krystallmasse wird von der Flüssigkeit getrennt, mit kaltem Wasser gewaschen und vom beigemengten braunen riechenden Harz durch Digeriren mit schwachem Weingeist mit etwas Thierkohle gereinigt. STENHOUSE.

Eigenschaften. Weifse lange zusammenhängende Nadeln. Geruchlos, geschmacklos. Schmilzt sehr leicht, schon in heifsem Wasser zum Oel, welches beim Erkalten krystallisirt.

			STENHOUSE.	LAUR.u.GERH.
14 C	84	23,27	23,62	23,1
5 H	5	1,39	1,57	1,7
3 Br	240	66,47	68,	66,0
4 O	32	8,87		9,2
$C^{14}Br^3H^5O^4$	361	100,00	100,00	100,0

Zersetzungen. 1. Entwickelt beim Erhitzen Hydrobromsäure und ein Oel, welches beim Erkalten krystallisirt, und lässt viel Kohle. LAURENT u. GERHARDT. — 2. Färbt sich mit Kalilauge dunkelviolettbraun und gibt mit viel Wasser eine braunrothe Lösung, welche durch Säuren entfärbt wird. — Ammoniak gibt diese Färbung nicht. LAURENT u. GERHARDT. — Gibt mit Alkalien eine braune Lösung, worin Salzsäure einen gelben harzigen Niederschlag fällt. STENHOUSE.

Löst sich nicht in *Wasser*; sehr leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Chlororcin. $C^{14}Cl^3H^5O^4$?

STENHOUSE. *Phil. transact.* 1848, 88; *Pharm. Centr.* 1848, 318.

E. SCHUNCK. *Ann. Pharm.* 54, 271.

Chlororceid.

Bildung und Darstellung. Man leitet über Orcin trocknes Chlorgas, bis die anfangs geschmolzene Masse erkaltet und krystallisirt, und lässt aus heifsem Wasser und Weingeist krystallisiren. SCHUNCK. Beim Behandeln von trocknem Orcin oder der wässrigen oder weingeistigen Lösung mit Chlorgas erhält man nur wenig krystallisches

Chlororcin und viel fest anhängendes dunkelbraunes Harz, welches schwer davon zu trennen ist. STENHOUSE.

Eigenschaften. Krystallisirt aus der heifsen wässrigen oder weingeistigen Lösung in weifsen Nadeln. Schmilzt bei ungefähr 58,9° und wird beim Erkalten wieder krystallisch. Verflüchtigt sich beim Erhitzen im Glasrohr zum Theil unzersetzt, einen braunen Rückstand lassend; die Dämpfe verdichten sich zu einem bald krystallisirenden Oel. — Schmeckt bei längerem Kauen scharf und kühlend. Die Lösung röthet stark Lackmus. SCHUNCK.

Zersetzungen. Verflüchtet sich, auf dem Platinblech erhitzt, mit reizendem erstickenden Rauch, der schwierig mit rother rufsender, grüngesäumter Flamme brennt, und lässt einen bedeutenden Rückstand. — Wird von Salpetersäure langsam angegriffen; bei anhaltendem Kochen entsteht eine freies Chlor haltende Lösung. — Die wässrige Lösung wird vom salpetersaurem Silberoxyd nicht gefällt; beim Kochen entsteht viel Chlorsilber. Chlorgold wird augenblicklich reducirt. SCHUNCK.

Löst sich in kochendem Wasser; in einer zur Lösung unzureichenden Menge schmilzt das überschüssige Chlororcin zu braunem Oel.

Löst sich in Alkalien und wird auch nach längerem Kochen durch Säuren unverändert gefällt. Bildet mit Baryt eine unlösliche Verbindung. SCHUNCK.

Löst sich in *Weingeist.*

Orcein.

$$C^{14}NH^7O^6 = C^{14}AdH^5O^2,O^4?$$

ROBIQUET (1829). *Ann. Chim. Phys.* 42, 245; *Br. Arch.* 16, 315. — *Ann. Chim. Phys.* 58, 320; *J. Pharm.* 21, 269; *J. pr. Chem.* 6, 130; *N. Br. Arch.* 5, 174; Ausz. *Ann. Pharm.* 15, 289; *Pharm. Centr.* 1835, 438. — *J. Pharm.* 21, 387.
HEEREN. *Schw.* 59, 336.
DUMAS. *Ann. Pharm.* 27, 145; *J. pr. Chem.* 16, 422; *Pharm. Centr.* 1838, 691.
KANE. *Phil. transact.* 1840, 285; *N. Ann. Chim. Phys.* 2. 21 u. 147; *Ann. Pharm.* 39, 38; *Pharm. Centr.* 1839, 862; 1841, 565.
LAURENT u. GERHARDT. *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 315.

Betaorcein. Flechtenroth, HEEREN.

Bildung. Aus Orcin beim Einwirken von Ammoniak und Sauerstoff. (VI, 275.) Ist daher in der Orseille enthalten.

Darstellung. 1. *Aus Orcin.* — Die aus feuchtem Orcin nach 24 Stunden in ammoniakhaltiger Luft entstandene braune Masse (VI, 275) wird gelinde erwärmt, zuletzt auf 100°, um alles Ammoniak zu verjagen, in Wasser gelöst, die Lösung mit Essigsäure versetzt und der braune Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen. ROBIQUET. Durch mehrtägiges Digeriren von Erythrinsäure mit etwas Ammoniak bei 40° unter öfterem Schütteln erhielt HEEREN Flechtenroth, welches sich nicht wesentlich vom Orcein unterscheidet. —

2. *Darstellung des Orceins, der Erythroleinsäure und des Azerythrins aus käuflicher Orseille* nach KANE. — Käufliche Orseille wird mit Salzsäure schwach angesäuert, völlig zur Trockne verdampft und mit Weingeist ausgezogen, bis dieser sich nur noch schwach färbt; die weingeistige Lösung im Wasserbade zur Trockne destillirt, der dunkelbraunrothe Rückstand mit Wasser gewaschen, bis alles Ammoniaksalz ausgezogen ist, getrocknet, zu Pulver zerrieben und mit Aether behandelt, so lange dieser sich noch merklich färbt.

Das Pulver 2 Stunden bei 100° erhalten, um allen Aether zu verjagen, ist schön bernsteinroth und besteht aus Orcein und Alphorcein. KANE. (VI, 286.)

Wird der bernsteinrothe ätherische Auszug des weingeistigen Extractes der käuflichen Orseille im Wasserbade zur Trockne verdampft, so bleibt ein halbflüssiges, in der Wärme völlig flüssiges, auf Papier Fettflecken machendes Oel zurück, welches nach einigen Tagen noch etwas Orcein absetzt. Um dieses völlig abzuscheiden, löst man das Oel in möglichst wenig Aether, decanthirt vom ungelösten Orceinpulver, dampft die Lösung bei sehr gelinder Wärme ab und erhält den Rückstand längere Zeit bei 100°, um den Aether vollständig zu entfernen. — Die so erhaltene *Erythroleinsäure* ist bei gewöhnlicher Temperatur halbflüssig, purpurroth.

		KANE.
26 C	64,84	64,70
22 H	9,00	9,33
8 O	26,16	25,97
$C^{26}H^{22}O^{8}$	100,00	100,00

Wird an der Luft in einigen Wochen allmälig fest und ist dann nicht mehr in Aether löslich.

Löst sich kaum in Wasser, welches jedoch gefärbt wird.

Löst sich in Alkalien und gibt mit Metalloxyden purpurfarbene Niederschläge. Die Bleiverbindung ist purpur-karmoisinroth.

	Bei 120°.	KANE.
PbO	31,33	31,64
26 C	44,36	43,41
22 H	6,18	6,24
8 O	17,96	18,71
$C^{26}H^{22}O^{8}$,PbO	100,00	100,00

Bisweilen geben die Analysen weniger Sauerstoff.

Die Erythroleinsäure löst sich in Weingeist und Aether, nicht in Terpenthinöl. KANE (*Phil. transact.* 1840, 295; *N. Ann. Chim. Phys.* 2, 34; *Ann. Pharm.* 39, 47). —

Wird der in Weingeist unlösliche Theil der Orseille wiederholt mit Wasser ausgekocht, so färbt sich das erste Wasser rosenroth, das zweite gelb. Der in Wasser unlösliche dunkelrothe Rückstand wird mit Kalilauge ausgekocht, wobei Holzfaser zurückbleibt; wird die kalische Lösung mit einer Säure versetzt, zur Trockne verdampft und das Kalisalz durch Wasser ausgezogen, so bleibt wenig *Azerythrin* zurück. Schwer frei von Azolitmin zu erhalten.

Dunkelrothes Pulver.

		KANE.
22 C	39,69	38,80
N	4,11	
19 H	5,33	5,70
22 O	51,29	
$C^{22}NH^{19}O^{22}$	100,00	

Liefert bei der Verbrennung 1 Maafs Stickgas auf 20 bis 21,8 Sauerstoff.

Gibt beim Erhitzen Wasser und brenzliche Producte, ohne zu schmelzen.

Löst sich nicht in Wasser.

Löst sich in Alkalien mit weinrother Farbe (wenn Azolitmin beigemengt ist, so ist die Lösung violett oder blau). Durch Säuren nicht fällbar. Die Lösung fällt schwere Metallsalze braunroth.

Azerythrin-Bleioxyd. — Man neutralisirt die kalische Lösung mit Essigsäure, fällt mit Bleiessig und trocknet den Niederschlag bei 82°.

		KANE.
3 PbO	49,38	49,79
22 C	19,79	19,33
N	2,08	
19 H	25,95	3,00
22 O	4,38	
$C^{22}NH^{11}O^{22}$,3PbO	100,00	

Löst sich nicht in Weingeist oder Aether. —

Eigenschaften des Orceins. Braunes unkrystallisches Pulver.

I.			II.			DUMAS.	KANE.
18 C	108	55,12	14 C	84	54,91	55,1	54,19
N	14	7,13	N	14	9,13	7,9	
10 H	10	5,10	7 H	7	4,57	5,2	5,11
8 O	64	32,65	6 O	48	31,27	31,8	
$C^{18}NH^{10}O^{8}$	196	100,00	$C^{14}NH^{7}O^{6}$	153	100,00	100,0	

Nach der Berechnung II. erklärt sich die Bildung des Orceins aus dem Orcin durch die Gleichung $C^{14}H^{8}O^{4} + NH^{3} + 6O = C^{14}NH^{7}O^{6} + 4HO$, GERHARDT; II. nach KANE passt besser zu der Analyse des Orceins und seiner Verbindungen, erklärt aber nicht das Verhältniss von Orcein zum Orcin. DUMAS gibt die weniger gut stimmende Formel $C^{16}NH^{9}O^{7}$.

Zersetzungen. 1. Liefert bei der trocknen Destillation ammoniakalische Dämpfe. — 2. Entwickelt beim Kochen mit *Kalilauge* Ammoniak; nach längerem Kochen wird durch Essigsäure noch viel unverändertes Orcein niedergeschlagen, das aber beim Trocknen harzartig, von muschligem Bruch erscheint. — 3. Das in Wasser suspendirte und in Weingeist gelöste Orcein wird durch Einwirkung von *Chlor* in braunes Chlororcein verwandelt, indem nur Spuren von Salzsäure entstehen. KANE. — 4. Orcein wird durch *Hydrothion* entfärbt. Wird Orcein-Bleioxyd durch Hydrothion zersetzt, so ertheilt der Niederschlag kochendem Weingeist keine Farbe, nach Zusatz von Ammoniak wird er sogleich violett gefärbt. KANE. Eine ammoniakalische, mit Salzsäure angesäuerte Orceinlösung wird durch Zink entfärbt, wird aber an der Luft wieder roth; durch Ammoniak wird ein weifser Niederschlag von Leukorcein-Zinkoxyd gefällt, welches an der Luft violett und zuletzt purpurfarbig wird. KANE.

Verbindungen. 1. Das Orcein löst sich wenig in Wasser, färbt es jedoch und wird durch Metallsalze daraus gefällt.

2. Löst sich leicht in Kali oder Ammoniak mit prächtig purpurrother Farbe; aus der Lösung wird der Farbstoff durch überschüssiges Kochsalz gefällt. — 100 Th. trocknes Orcein absorbiren unter Wärmeentwicklung 8,06 Th. Ammoniakgas (= 1 At., KANE); die Verbindung ist dunkelviolett und verliert bei 100° alles Ammoniak.

Bereitung der Orseille. Man unterscheidet *orseille de mer*, welche aus verschiedenen Flechten aus der Gattung *Roccella* bereitet wird, die an den felsigen Küsten der Azoren, der canarischen und capverdischen Inseln vom Cap der guten Hoffnung, von Madeira, Corsica, Sardinien u. s. w. wachsen — und *orseille de terre*, zu welcher *Variolaria orcina* ACH. aus der Auvergne, *Variolaria dealbata* D.C. aus den Pyrenäen, *Lecanora tartarea* u. a. aus Schweden verwendet werden. (Den reichsten Farbstoffgehalt hat *Roccella Montagnei* von Angola, 12 Proc., *Lecanora tartarea* nur 2 bis $1^1/_2$ Proc.) — Die gereinigten und zermahlenen Flechten werden mit Wasser und gefaultem Harn, oder auch kohlensaurem Ammoniak zu dünnem Brei verrieben und unter Zusatz von Aetzkalk der Gährung überlassen. Zuweilen wird etwas Alaun oder arsenige Säure zugesetzt, wahrscheinlich um die Fäulniss aufzuhalten. Nach 8 Tagen ist eine violette Farbe erhalten, die nach 14 Tagen noch schöner wird; zugleich entwickelt sich ein Veilchengeruch. Die Orseille wird in feuchtem Zustande aufbewahrt. — Der in der Orseille enthaltene Farbstoff besteht gröfstentheils aus Orcein; ihr Decoct ist dunkelroth, wird durch Säuren heller, durch Alkalien violett.

Persio, *Cudbear*, *Archil* wird in England aus schwedischer *Lecanora tartarea* oder aus Steinflechten von Wales oder den Orkneys wie die französische Orseille bereitet. Kommt als purpurnes oder violettes Pulver in den Handel.

3. Die alkalische Lösung des Orceins gibt mit Metallsalzen verschieden nüancirte purpurrothe Lacke, welche beim Trocknen viel von ihrer Schönheit verlieren.

Orcein-Zinkoxyd. — Violett.

I.			II.			KANE.
3 ZnO	121,5	34,37	2 ZnO	81	31,11	33,71
18 C	108	30,55	14 C	84	32,18	30,86
N	14	3,96	N	14	5,36	
14 H	14	3,96	10 H	10	3,83	4,10
12 O	96	27,16	9 O	72	27,52	
$C^{18}NH^{10}O^{8},3ZnO+4Aq$	353,5	100,00	$C^{14}NH^{7}O^{6},2ZnO+2Aq$	261	100,00	

Orcein-Bleioxyd. — Die Lösung des Orcein in Ammoniak wird mit Essigsäure neutralisirt und mit Bleizucker gefällt. Purpurfarbiger Niederschlag. Verliert bei 100° 13,94 Proc. Wasser; wird aber auch bei 121° nicht wasserfrei. KANE.

I.			II.	Bei 121°.		KANE.
3 PbO	335,4	61,05	5 PbO	559	62,05	62,76
18 C	108	19,66	28 C	168	18,64	18,66
N	14	2,55	2 N	28	3,11	
12 H	12	2,18	18 H	18	2,00	2,27
10 O	80	14,56	16 O	128	14,20	
$C^{18}NH^{10}O^{8},3PbO+2Aq$	549,4	100,00	$2C^{14}NH^{7}O^{6},5PbO+4Aq$	902	100,00	

Orcein-Kupferoxyd. — Wie die Bleiverbindung dargestellt. Dunkelpurpurfarbig. Verliert bei 100° 10,6 Proc. Wasser, wird hierbei aber nicht wasserfrei. KANE.

I.			II.			KANE bei 100°.
3 CuO	118,4	33,86	2 CuO	79,6	30,62	32,37
18 C	108	30,78	14 C	84	32,34	30,26
14 H	14	3,99	10 H	10	3,95	3,92
N	14	3,99	N	14	5,40	
12 O	96	27,38	9 O	72	27,69	
$C^{18}NH^{10}O^{8},3CuO+4Aq$	351,4	100,00	$C^{14}NH^{7}O^{6},2CuO+3Aq$	259,6	100,00	

Orcein-Silberoxyd. — Man kocht Orcein mit Wasser, fügt einige Tropfen Ammoniak zu, kocht einige Zeit, um das überschüssige Ammoniak zu verjagen, und versetzt die prächtig violette Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd. Dunkelvioletter Niederschlag, nach dem Auspressen fast schwarz. DUMAS.

I.			II.			DUMAS.
2 AgO	232	56,59	2 AgO	232	63,31	58,6
18 C	108	26,34	14 C	84	22,90	24,6
N	14	3,41	N	14	3,81	3,5
8 H	8	1,95	5 H	5	1,36	1,8
6 O	48	11,71	4 O	32	8,72	11,5
$C^{18}NAg^{2}H^{8}O^{6}$	410	100,00	$C^{14}NAg^{2}H^{5}O^{6}$	367	100,00	100,0

Das Orcein löst sich mit scharlachrother Farbe in *Weingeist*, durch Wasser daraus fällbar, löst sich kaum in *Aether*. KANE.

Chlororcein.

KANE. *N. Ann. Chim. Phys.* 2, 152; *Pharm. Centr.* 1841, 573.

Man leitet Chlorgas in Wasser, welches Orcein enthält, oder in eine ammoniakalische Orceinlösung, wobei das Orcein allmälig braungelb wird, und hört mit Einleiten auf, sobald die Zersetzung beendigt ist, weil durch überschüssiges Chlor das Chlororcein eine Veränderung erleiden würde. Dieses ist unlöslich in Wasser, in Weingeist, Aether und Ammoniak mit braungelber Farbe löslich; die ammoniakalische Lösung wird durch Säuren und Metallsalze gefällt.

			KANE.
18 C	108	40,48	39,63
N	14	5,25	
10 H	10	3,75	4,34
2 Cl	70,8	26,53	26,50
8 O	64	23,99	
$C^{18}NClH^9O^6,HCl$	266,8	100,00	

KANE's Analyse lässt sich mit dem Orcein nach der Formel II. nicht in Einklang bringen; GERHARDT vermuthet, dass die angewendete Substanz nicht rein war.

Löst sich in wässrigem Ammoniak und Kali. Die Lösung hält Salmiak und Chlorkalium. Säuren fällen daraus mehr oder weniger zersetztes Chlororcein.

Leukorcein. $C^{18}NH^{12}O^8$?

KANE. *N. Ann. Chim. Phys.* 2, 147; *Pharm. Centr.* 1841, 522.

Nur in Verbindung mit Zinkoxyd bekannt. — Man bringt in eine mit Salzsäure schwach angesäuerte ammoniakalische Orceinlösung Zinkoxyd, fällt die entfärbte Flüssigkeit mit Ammoniak, filtrirt den weifsen Niederschlag in einer Kohlensäure-Atmosphäre, wäscht mit kochendem Wasser und trocknet im Vacuum über Vitriolöl. Hierbei tritt trotz aller Vorsicht eine durch beginnende Oxydation bewirkte blassviolette Färbung ein. — Ist über Vitriolöl im Vacuum getrocknet $C^{18}NH^{12}O^8,3ZnO + 2Aq$ und verliert bei 140° im Kohlensäurestrom 2 At. Wasser.

I.	Im Vacuum.		KANE.
3 ZnO	121,5	36,00	35,22
18 C	108	32,00	31,31
N	14	4,15	4,65
14 H	14	4,15	
10 O	80	23,70	
$C^{18}NH^{12}O^8,3ZnO + 2Aq$	337,5	100,00	

II.	Bei 140°.		KANE.
3 ZnO	121,5	38,03	37,33
18 C	108	33,80	
N	14	4,38	
12 H	12	3,76	
8 O	64	20,03	
$C^{18}NH^{12}O^8,3ZnO$	319,5	100,00	

Zieht an der Luft sehr rasch Sauerstoff an und wird zu violettem Orcein-Zinkoxyd.

Azolitmin.

KANE. *N. Ann. Chim. Phys.* 2, 229, 137; *Ann. Pharm.* 39, 57; *Pharm.* 1841, 569.

Darstellung des Azolitmins und der übrigen im Lackmus enthaltenen Farbstoffe. KANE (*Phil. transact.* 1840, 298; *N. Ann. Chim. Phys.* 2, 129). Vergl. GÉLIS (*J. Pharm.* 27, 477). a. Gepulvertes käufliches Lackmus wird mit Wasser ausgekocht, so lange dieses sich noch färbt. Das im Vergleich zur Färbung nur wenig Farbstoff haltende Decoct wird durch Bleizucker gefällt und der purpurne Niederschlag durch Hydrothion zersetzt, das erhaltene Gemenge mit reinem Wasser gewaschen und darauf mit ammoniakalischem Wasser behandelt, die dunkelbraune, vom Schwefelblei filtrirte Flüssigkeit zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit Salzsäure befeuchtet und mit heifsem Weingeist gewaschen, um den Salmiak auszuziehen. Der Rückstand besteht oft aus reinem *Azolitmin*, zuweilen ist diesem aber *Spaniolitmin* beigemengt, oder der Rückstand besteht ganz aus letzterem.

b. Das beim Auskochen des Lackmus mit Wasser bleibende blassblaue Pulver wird mit Wasser zu dünnem Brei angerührt und so lange Salzsäure hinzugefügt, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet und die Flüssigkeit stark sauer reagirt. Die Masse wird aufs Filter gebracht, der Rückstand durch Waschen mit Wasser von der überschüssigen Säure befreit, gut getrocknet und wiederholt mit Weingeist ausgekocht, so lange dieses etwas aufnimmt. Die weingeistige Lösung wird im Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit warmem Aether digerirt, bis dieser sich nicht mehr färbt. Die ätherische Lösung lässt beim Abdestilliren des Aethers im Wasserbade *Erythrolein* als halbflüssiges purpurnes Oel. Der in Aether unlösliche Theil des weingeistigen Extracts besteht aus *Erythrolitmin*.

c. Das beim Auskochen mit Weingeist (s. b.) bleibende rothbraune Pulver besteht aus unreinem *Azolitmin;* dieses wird entweder mit reinem Wasser ausgekocht, wo beim Verdunsten der stark gefärbten Lösung reines Azolitmin bleibt; oder man kocht den in Weingeist unlöslichen Rückstand mit ammoniakalischem Wasser, verdunstet die blaue Lösung zur Trockne, wobei das Ammoniak gröfstentheils entweicht, während der Rest entfernt wird, indem man die Masse mit Salzsäure befeuchtet und den entstandenen Salmiak mit Weingeist auswäscht. — 2. Die beim Auskochen von Lackmus mit Wasser erhaltene tief gefärbte Flüssigkeit wird mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, noch feucht mit Hydrothion behandelt und in warmem ammoniakalischen Wasser vertheilt; die dunkelblaue Flüssigkeit wird zur Trockne verdunstet, mit Salzsäure angefeuchtet und der Salmiak mit warmem Weingeist ausgezogen. — Der Rückstand beträgt nur wenig im Verhältniss zu der tiefen Färbung seiner Lösung; er besteht zuweilen aus reinem Azolitmin, seltener aus stickstofffreiem Spaniolitmin

Eigenschaften des Azolitmins. Dunkelbraunrothes unkrystallisches Pulver.

I.			II.			KANE bei 100°.	KANE bei 100°
18 C	108	49,09	14 C	84	49,96	49,09	48,86
N	14	6,36	N	14	8,30		
10 H	10	4,55	7 H	7	4,15	5,14	5,43
11 O	88	40,00	8 O	64	37,59		
$C^{18}NH^{10}O^{11}$	220	100,00	$C^{14}NH^7O^8$	169	100,00		

In den bei der Verbrennung entstandenen Gemengen von Kohlensäure und Stickgas fand KANE auf 1 Vol. Stickgas 16,8 bis 18,3 Vol. Kohlensäure.

Nach II. hält das Azolitmin 2 At. Sauerstoff mehr als das Orcein, und kann aus dem Orcin nach der Gleichung $C^{14}H^8O^4 + NH^3 + 8O = C^{17}NH^7O^8 + 4HO$ entstanden sein, indem durch die Gegenwart der kohlensauren Alkalien eine stärkere Sauerstoffaufnahme bedingt sein wird. GERHARDT (*Tr.* 3, 818). — Nach der Berechnung I, welche am besten zu der Analyse des Azolitmins und seinen Verbindungen passt, hält es 1 At. Sauerstoff mehr als nachder von KANE aufgestellten Formel $C^{18}NH^{10}O^{10}$, und 3 At. Sauerstoff mehr als das Orcein nach KANE's Formel.

In Wasser vertheiltes Azolitmin gibt beim Einleiten von Chlor gelbes Chlorazolitmin.

Löst sich wenig in Wasser.

Löst sich leicht in wässrigem Ammoniak und Kali und bildet so das Blau des Lackmus. Beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung entweicht das meiste Ammoniak; der Rückstand hat keine constante Zusammensetzung. Auch die Asorption von Ammoniakgas durch Azolitmin ist nicht regelmäfsig.

Lackmus wird aus denselben Flechten erhalten, welche die Orseille liefern, wenn aufser Ammoniak noch kohlensaures Kali angewendet wird. — 30 Grm. *Roccella tinctoria* wurde a. mit 5 Grm. kohlensaurem Kali, b. mit 2 Grm. zerfallenem Kalk, c. unvermischt, 14 Tage lang mit Harn befeuchtet, der mit kohlensaurem Ammoniak gesättigt war und täglich mehrmals umgerührt; a lieferte schönes Lackmus, b und c Orseille. — Werden 2 Th. *Roccella tinctoria* und 1 Th. kohlensaures Kali wiederholt mit Harn befeuchtet, der mit kohlensaurem Ammoniak gesättigt ist (reines kohlensaures Ammoniak wirkt ebenso), so färbt sich die Masse nach 3 Tagen braun oder schmutzig-

roth, nach 20 bis 25 Tagen purpurroth, nach 30 Tagen blau und nach 40 Tagen erhält man Lackmus von der besten Qualität. GÉLIS (*J. Pharm.* 24, 277). — Das Lackmus (*Tournesol en pains*) wird in Holland aus *Lecanora tartarea* und aus *Roccella tinctoria* von den canarischen Inseln bereitet, indem die auf ähnliche Weise erhaltene gefärbte Masse mit Kreide oder Gyps verdickt wird. Der darin enthaltene Farbstoff besteht gröfstentheils aus Azolitmin.

Die ammoniakalische Lösung des Azolitmins gibt mit den Salzen der schweren Metalle Niederschläge, die roth oder blau sind, je nach der Menge des darin enthaltenen Oxyds.

Azolitmin-Bleioxyd. — Der frisch gefällte Niederschlag ist schön violett, nach dem Trocknen bei 170° blau.

							KANE.
3 PbO	335,4	60,30	2 PbO	222,8	58,29	59,38	
18 C	108	19,44	14 C	84	21,90	19,08	
N	14	2,52	N	14	3,65		
10 H	10	1,80	6 H	6	1,56	2,00	
11 O	88	15,85	7 O	56	14,60		
$C^{18}NH^{10}O^{11}$,3PbO	555,4	100,00	$C^{14}PbNH^8$,PbO	382,8	100,00		

Wird durch Hydrothion in ein schwarzes Pulver verwandelt, welches eine Verbindung von Azolitmin mit Schwefelblei sein muss, da nur durch anhaltendes Kochen mit Wasser, sogleich aber durch Kali oder Ammoniak Azolitmin daraus ausgezogen wird, während Azolitmin in Hydrothion haltendem leichter als in reinem Wasser löslich ist. [? L.]

Azolitmin-Zinnoxydul. — a. *Kalt dargestellt.* [Auf welche Weise, ist nicht angegeben. L.] Schön violett. Wird beim Trocknen in der Wärme theilweise zersetzt. Entfärbt sich beim Kochen mit Wasser, indem das Zinnoxydul zu Oxyd wird. Die so gebildete grünweifse Verbindung nimmt an der Luft schnell Sauerstoff auf und bildet eine rothe Verbindung von regenerirtem Azolitmin mit Zinnoxyd.

			KANE.
18 C	108	21,34	20,85
N	14	2,77	
12 H	12	2,37	2,84
4 Sn	236	46,64	45,99
17 O	136	26,88	
$C^{18}NH^{10}O^{11}$,4SnO	506	100,00	

b. Einfach-Chlorzinn gibt mit einer ammoniakalischen Azolitminlösung einen schön violetten Niederschlag, welcher gewaschen und bei 100° getrocknet wird.

Wird beim Kochen in mit Salzsäure schwach angesäuertem Wasser zu weifsem Leukazolitmin-Zinnoxyd.

			KANE.
18 C	108	29,03	29,45
N	14	3,76	
12 H	12	3,22	3,55
2 Sn	118	31,22	
15 O	120	32,27	33,22
$C^{18}NH^{10}O^{11}$,2SnO + 2 Aq	372	100,00	

Azolitmin-Zinnoxyd. — Man lässt feuchtes Leukazolitmin an der Luft liegen, bis es scharlochroth geworden ist. Verliert bei 140° 2 At. Wasser (4,5 Proc.).

		Bei 100°.	KANE.
18 C	108	27,83	27,43
N	14	3,61	
12 H	12	3,09	3,65
2 Sn	118	30,41	31,48
17 O	138	35,06	
$C^{18}NH^{10}O^{11}$,2SnO^2 + 2Aq	388	100,00	

[Nach GERHARDTS Formel für das Azolitmin lässt sich für die Zinnverbindungen keine Formel berechnen. L.]

Das Azolitmin löst sich nicht in Weingeist.

Chlorazolitmin.

KANE. *N. Ann. Chim. Phys.* 2, 155; *Pharm. Centr.* 1841, 574.

Man leitet Chlor durch in Wasser vertheiltes Azolitmin; es entsteht eine gelbe Materie, welche sich nicht in Wasser, aber in Weingeist, Aether und Alkalien löst und aus diesen durch Säuren unzersetzt gefällt wird.

Verbindet sich mit den Metalloxyden durch doppelte Zersetzung.

I.			II.			KANE.
18 C	108	42,48	14 C	84	41,30	42,94
N	14	5,38	N	14	6,88	
9 H	9	3,54	6 H	6	2,95	4,64
Cl	35,4	13,91	Cl	35,4	17,40	14,32
11 O	88	34,59	8 O	64	31,47	
$C^{18}NClH^{9}O^{11}$	254,4	100,00	$C^{14}NClH^{6}O^{8}$	203,4	100,00	

Leukazolitmin.

KUHLMANN. *Ann. Chim. Phys.* 54, 291; *Pharm. Centr.* 1834, 646.
KANE. *N. Ann. Chim. Phys.* 2, 150; *Pharm. Centr.* 1841, 572.
VOGEL. *J. pr. Chem.* 16, 311.

Entsteht aus Azolitmin durch Wasserstoff in *statu nascenti*, kann aber nicht in reinem Zustande dargestellt werden, da es an der Luft sich durch Sauerstoffaufnehmen sogleich färbt.

Leukazolitmin-Zinnoxyd entsteht beim Kochen von Azolitmin-Zinnoxydul mit durch Salzsäure schwach angesäuertem Wasser. Weifses oder schwach gelbliches Pulver, das an der Luft sogleich zu scharlachrothem Azolitmin-Zinnoxyd wird. KANE.

Wird Lackmustinctur in einer ganz damit gefüllten Flasche mit einigen Tropfen Schwefelwasserstoffwasser versetzt, so wird sie entfärbt; an der Luft wird die Flüssigkeit sogleich wieder blau. VOGEL. Lackmustinctur mehrere Monate in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt, war rothgelb geworden, während sich Hydrothion gebildet hatte (wohl durch Zersetzung schwefelsaurer Salze); an der Luft wurde sie wieder blau. (Vergl. MALAGUTI *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 206). Ebenso wird Lackmustinctur durch Hydrothionammoniak oder Eisenoxydul entfärbt. KUHLMANN.

Spaniolitmin.

KANE. *N. Ann. Chim. Phys.* 2, 140; *Ann. Pharm.* 39, 60; *Pharm. Centr.* 1841, 570.

Von *σπανιος*, selten.

Wird zuweilen bei der Darstellung des Azolitmins erhalten; da es keine Trennungsweise dieser beiden Stoffe gibt, so erkennt man im Azolitmin eine Beimengung von Spaniolitmin, wenn man bei der Verbrennung auf 1 Maafs Stickgas mehr als 18 Maafs Kohlensäure erhält; wenn die Substanz stickstofffrei ist, so besteht sie aus Spaniolitmin.

Hellroth.

		Bei 121°.	KANE.
18 C	108	44,44	43,93
7 H	7	2,88	3,11
16 O	128	52,68	
$C^{18}H^{7}O^{16}$	143	100,00	

Die Analyse passt auch zu der Formel $C^{26}H^{11}O^{23}$, wonach das Spaniolitmin aus Erythrolitmin durch Austreten von 11 O entstanden wäre; hiermit lässt sich aber nicht die Bleiverbindung a in Einklang bringen; wahrscheinlich ist das Spaniolitmin aus Azolitmin durch Austreten von Ammoniak und Hinzutreten von Sauerstoff entstanden. KANE. ($C^{18}NH^{10}O^{11} - NH^{3} + 5\,O = C^{18}H^{7}O^{16}$.)

Löst sich kaum in Wasser mit hellrother Farbe.

Wird durch Alkalien blau, die Ammoniakverbindung wird schon in sehr gelinder Wärme, wiewohl unvollständig zersetzt.

Spaniolitmin-Bleioxyd. — a. Schön violett. Verliert nach dem Trocknen bei 121° 3,5 Proc. Wasser.

		Bei 121°.	KANE.
5 PbO	559,8	69,70	70,00
18 C	108	13,47	12,63
7 H	7	0,87	1,09
16 O	128	15,96	15,28
$C^{18}H^{7}O^{16}$,5PbO	802,8	100,00	100,00

b. In einer ammoniakalischen Lösung von Spaniolitmin gibt Bleiessig einen lasurblauen Niederschlag, welcher durch überschüssiges Ammoniak nicht verändert wird. Hält bei 82° getrocknet 5 Proc. Wasser (9 At.), welche bei 121° entweichen.

		Bei 121°.	KANE.
12 Pb	1541,6	86,39	84,31
18 C	108	6,05	6,45
7 H	7	0,39	0,43
16 O	128	7,17	8,77
$C^{18}H^{7}O^{16}$,12PbO	1784,6	100,00	100,00

Spaniolitmin-Silberoxyd. — Schön purpurfarben. Wird am Licht allmälig schwarz.

		Bei 100°.	KANE.
3 Ag	324	54,82	53,92
18 C	108	18,27	18,66
7 H	7	1,18	1,61
19 O	152	25,73	23,81
$C^{18}H^{7}O^{16}$,3AgO	591	100,00	100,00

Das Spaniolitmin löst sich nicht in *Weingeist* und *Aether*.

Alphaorcein.

KANE. *N. Ann. Chim. Phys.* 2, 27; *Ann. Pharm.* 39, 42; *Pharm. Centr.* 1841, 566.

Das aus der Orseille dargestellte Orcein (VI, 278) ist sehr häufig mit Alphaorcein gemengt, von welchem die Orseille um so weniger enthält, je älter sie ist. Das Alphaorcein stimmt in allen Beziehungen mit dem Orcein überein und lässt sich davon nur durch die Analyse unterscheiden. [Wie zu trennen? L.]

			KANE.
18 C	108	62,79	62,45
N	14	8,22	
10 H	10	5,81	6,00
5 O	40	23,18	
$C^{18}NH^{10}O^{5}$	172	100,00	

Alphaorcein-Bleioxyd. — Man versetzt eine ammoniakalische Lösung von Alphaorcein mit essigsaurem Bleioxyd und neutralisirt mit Essigsäure. Purpurfarbener Niederschlag.

		Bei 200°.	Kane.
3 PbO	335,4	66,15	66,13
18 C	108	21,30	21,29
N	14	2,76	
10 H	10	1,97	2,21
5 O	40	7,92	
$C^{18}NH^{10}O^5,3PbO$	507,4	100,00	

Erythrolein.

Kane. *Phil. transact.* 1840, 299; *N. Ann. Chim. Phys.* 2, 131; *Ann. Pharm.* 39, 32; *Pharm. Centr.* 1841, 568.

Darstellung (VI, 283). Wird zur Reinigung in Aether gelöst und nach einigen Stunden der Aether decanthirt und im Wasserbade verjagt. — Findet sich im Lackmus nur in sehr geringer Menge.

Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Temperatur halbflüssig, bei 38° völlig flüssig.

			Kane.
26 C	156	74,28	73,24
22 H	22	10,47	10,68
4 O	32	15,25	16,08
$C^{26}H^{22}O^4$	210	100,00	100,00

Bei verschiedenen Analysen zeigt sich nicht immer derselbe Sauerstoffgehalt, während das Verhältniss von Kohlenstoff und Wasserstoff constant ist.

Zersetzt sich in der Hitze, ohne sich zu verflüchtigen.

Löst sich kaum in Wasser, färbt es jedoch zwiebelroth.

Löst sich in Ammoniak-haltendem Wasser mit prächtiger Purpurfarbe ohne Spur von Blau.

Gibt mit Metalloxyden durch doppelte Zersetzung schön violette Lacke; in der bei 100° getrockneten Bleiverbindung hat die organische Materie immer dieselbe Zusammensetzung, aber es findet kein einfaches stöchiometrisches Verhältniss zwischen Erythrolein und Bleioxyd statt.

Löst sich in *Weingeist* und *Aether* mit schön rother Farbe.

Erythrolitmin.

Kane. *Phil. transact.* 1840, 301; *N. Ann. Chim Phys.* 2, 132; *Arn. Pharm.* 39, 53; *Pharm. Centr.* 1841, 568.

Darstellung (VI, 283). Wird 1 bis 2 Stunden auf 110° erhitzt, um sicher allen Aether zu verjagen.

Eigenschaften. Schön und rein roth. Scheidet sich beim Erkalten der kochenden weingeistigen Lösung in kleinen, nicht glänzenden dunkelrothen Krystallkörnern aus.

Verliert bei 100° 1 At. Wasser.

			Kane.	
			a.	b.
26 C	156	55,12	55,01	54,54
23 H	23	8,13	8,69	8,10
13 O	104	36,75	36,30	37,36
$C^{26}H^{22}O^{12} + HO$	283	100,00	100,00	100,00

a war bei 100°, b bei 121° getrocknet.

In Wasser vertheiltes Erythrolitmin wird durch Chlorgas in eine gelbliche, in Wasser unlösliche Substanz verwandelt, welche bei 100° getrocknet 56,59 Proc. C, 8,18 Proc. H und 6,85 Proc. O hält, welches der Formel $C^{52}ClH^{44}O^{19}$ entspricht.

Erythrolitmin löst sich sehr wenig in Wasser mit rother Farbe.

Gibt mit Ammoniak eine blaue, in Wasser unlösliche Verbindung, welche sich ausscheidet, wenn die wässrige Lösung mit etwas Ammoniak versetzt wird und beim Trocknen Ammoniak verliert und purpurroth wird. — Erythrolitmin absorbirt trocknes Ammoniakgas unter Wärmeentwicklung und Entweichen des zweiten Atoms Wasser; die blaue Verbindung hält 1 At. Ammoniak, wovon die Hälfte bei 130° entweicht; der rothviolettschwarze Rückstand löst sich nicht in Weingeist, wird mit verdünnter Säure sogleich roth wie Erythrolitmin und besteht aus $C^{26}H^{22}O^{12} + \frac{1}{2}NH^{3}$. [Hiernach müsste das Atomgewicht des Erythrolitmins verdoppelt werden. L.]

Löst sich in starker Kalilauge mit blauer Farbe.

Bildet mit schweren Metalloxyden schön purpurrothe Lacke.

Erythrolitmin-Bleioxyd — Man kocht Erythrolitmin mit Weingeist, fügt Bleiessig zu, lässt noch einige Zeit kochen, wäscht den dunkelvioletten Niederschlag und trocknet bei 100°.

			Kane.
2 PbO	223,6	44,93	44,43
26 C	156	31,35	30,80
22 H	22	4,42	4,78
12 O	96	19,29	19,99
$C^{26}H^{22}O^{12},2PbO$	497,6	100,00	100,00

Das Erythrolitmin löst sich reichlich in *Weingeist*, die kochend gesättigte Lösung scheidet beim Erkalten einen Theil krystallisch ab. Löst sich sehr wenig in *Aether*.

Gepaarte Verbindungen des Orcins

Orsellinsäure.

$$C^{16}H^{8}O^{8} = C^{14}H^{8}O^{4},2CO^{2}.$$

Stenhouse. *Phil. transact.* 1848, 66; *Ann. Pharm.* 68, 61, 68. — *Phil. Mag. J.* 32, 300; *J. pr. Chem.* 45, 180; *Pharm. Centr.* 1848, 316.

Alphaorsellinsäure, *Betaorsellinsäure*, *Alphaorsellesic acid*, *Betaorsellesic acid*, *Acide orsellique*.

Bildung. Entsteht aus Lecanorsäure durch Kochen mit Wasser, Weingeist oder Alkalien ($C^{32}H^{14}O^{14} + 2HO = 2C^{16}H^{8}O^{8}$); aus Erythrinsäure zugleich mit Pikroerythrin beim Kochen des Baryt- oder Kalk-Salzes mit Wasser ($C^{40}H^{22}O^{20} + 2HO = C^{24}H^{16}O^{14} + C^{16}H^{8}O^{8} + C^{16}H^{8}O^{8}$); aus Evernsäure zugleich mit Everninsäure beim Kochen mit Barytwasser ($C^{34}H^{16}O^{14} = C^{18}H^{10}O^{8} + C^{16}H^{8}O^{8}$); aus Betaorsellsäure zugleich mit Roccellin beim Kochen mit Wasser oder Weingeist ($C^{34}H^{15}O^{15} = C^{16}H^{8}O^{8} + C^{18}H^{7}O^{7}$). Häufig zerfällt die Orsellinsäure hierbei wieder in Orcin und Kohlensäure.

Darstellung. Wird frisch gefällte gallertartige Lecanorsäure genau mit Baryt- oder Kalk-Wasser neutralisirt und gekocht, bis Alles klar gelöst ist, so hat sich die Lecanorsäure vollständig in Orsellinsäure umgewandelt; wenn der Baryt oder Kalk nicht im Ueberschuss war, so scheidet sich kein kohlensaures Salz aus. Die erkaltete Lösung wird durch Salzsäure zersetzt, der entstandene gallertartige Niederschlag mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus schwachem Weingeist krystallisirt. — Kann auf dieselbe Weise aus Erythrinsäure, Evernsäure oder Betaorsellsäure erhalten werden.

Eigenschaften. Krystallisirt aus Wasser und Weingeist in langen weissen sternförmig gruppirten Nadeln. Schmeckt schwach sauer und bitter. Röthet deutlich Lackmus.

				Stenhouse.
16 C	96	57,15	57,95	
8 H	8	4,76	5,17	
8 O	64	38,09	36,89	
$C^{16}H^8O^8$	178	100,00	100,00	

Zersetzungen. 1. Entwickelt beim Kochen mit Wasser Kohlensäure und verwandelt sich rasch in Orcin, welches sich aus der concentrirten Lösung in farblosen Krystallen absetzt. $C^{16}H^8O^8 = C^{14}H^8O^4 + 2CO^2$. — 2. Ebenso wirken überschüssiger Baryt oder Kalkwasser, indem sich kohlensaures Salz ausscheidet; das Orcin wird hierbei durch einen röthlichen Farbstoff verunreinigt, von dem es sich schwer befreien lässt. — 3. Färbt sich mit Chlorkalk vorübergehend blauroth. — 4. Die ammoniakalische Lösung gibt an der Luft einen dem Orcein ähnlichen Farbstoff.

Verbindungen. Löst sich leichter in heifsem Wasser als Lecanorsäure (VI, 295).

Orsellinsaurer Baryt. — Man versetzt die warme weingeistige Lösung der Säure behutsam mit kleinen Mengen von Barytkrystallen, so dass die Lösung noch etwas sauer bleibt, und neutralisirt völlig erst nach dem Abdampfen; der erhaltene Syrup krystallisirt beim Erkalten in dünnen Säulen, die sich sehr leicht in Wasser und schwachem Weingeist lösen, so dass die wässrige Lösung im Vacuum zum Syrup verdampft werden muss, um zu krystallisiren; aus schwachem Weingeist erhält man lange vierseitige Säulen, die im Vacuum 7 bis 11 Proc. Wasser verlieren, je nach der Stärke des Weingeistes. Zersetzt sich bei 100°.

			Stenhouse.
BaO	76,6	32,45	31,87
16 C	96	40,78	41,29
7 H	7	2,97	3,63
7 O	56	23,80	23,21
$C^{16}H^7BaO^8$	235,6	100,00	100,00

Die Säure löst sich sehr leicht in kaltem und heifsem *Weingeist.*

Orsellinformester.

$$C^{18}H^{10}O^8 = C^2H^3O,C^{16}H^7O^7.$$

E. Schunck (1845). *Ann. Pharm.* 54, 268; *Pharm. Centr.* 1845, 727.
Stenhouse. *Ann. Pharm.* 68, 75.
Strecker. *Ann. Pharm.* 68, 111.

Lecanorsaures Methyloxyd, *erythrinsaures Methyloxyd.*

Darstellung. Man kocht Lecanorsäure oder Erythrinsäure mehrere Stunden mit starkem Holzgeist, verdampft zur Trockne und kocht den Rückstand mit Wasser aus; das Filtrat erfüllt sich beim Erkalten mit seidenglänzenden Nadeln.

Eigenschaften. Krystallisirt aus Holzgeist in glänzenden Krystallen, aus Wasser in kleinen seidenglänzenden Nadeln. Schunck. Die Krystalle sind gewöhnlich flach spiefsig oder zu Blättern vereinigt. Stenhouse. Ohne Zersetzung flüchtig.

			Schunck aus Lecanors.	Stenhouse aus Erythrins.
18 C	108	59,35	57,92	59,44
10 H	10	5,49	5,41	5,61
8 O	64	35,16	36,67	34,95
$C^{18}H^{10}O^{8}$	182	100,00	100,00	100,00

Löst sich in Alkalien und wird aus der Lösung als krystallische Masse gefällt.

Beim Kochen der alkalischen Lösung entwickelt sich Holzgeist und es entsteht kohlensaures Alkali. Schunck. Verhält sich gegen Reagentien wie der Vinester. Schunck, Stenhouse.

Löst sich in Wasser leichter als der Vinester; der Ueberschuss des Esters schmilzt in kochendem Wasser zu schweren Oeltropfen. Schunck.

Orsellinvinester.

$$C^{20}H^{12}O^{8} = C^{4}H^{5}O,C^{16}H^{7}O^{7}.$$

Heeren (1830). *Schw.* 59, 341.
Liebig. *Pogg.* 21, 32.
Kane. *Phil. transact.* 1840, 237, 279; *N. Ann. Chim. Phys.* 2, 514; *Ann. Pharm.* 39, 32, 76; *Pharm. Centr.* 1841, 563.
Schunck. *Ann. Pharm.* 41, 160; 54, 265. — *Phil. Mag. J.* 29, 261; *Ann. Pharm.* 61, 72; *J. pr. Chem.* 38, 456; *Pharm. Centr.* 1845, 725.
Rochleder u. Heldt. *Ann. Pharm.* 48, 5.
Stenhouse. *Ann. Pharm.* 68, 74.
Strecker. *Ann. Pharm.* 68, 111.

Pseuderythrin, Heeren, *Erythrin*, Kane, *Lecanoräther,* Rochleder u. Heldt, *Erythrinäther*, Schunck, Stenhouse.

Bildung. Entsteht beim Kochen von Orsellinsäure, Lecanorsäure, Erythrinsäure oder Betaorsellsäure mit Weingeist. Beim Behandeln von weingeistiger Lecanorsäure mit Salzsäure oder Schwefelsäure. Rochleder u. Heldt.

Darstellung. 1. a. Man kocht *Roccella tinctoria* wiederholt mit Weingeist, mischt den filtrirten Auszug mit dem doppelten Maafs kalten Wassers, wodurch ein Gemenge von Roccellin und Blattgrün gefällt wird, erhitzt zum Sieden, fügt so lange gepulverte Kreide zu, bis der Niederschlag sich zu weifsen Flocken vereinigt hat und sich leicht filtriren lässt, und filtrirt möglichst schnell. Das Filtrat trübt sich nicht beim Erkalten und setzt erst nach einigen Tagen einen schlammigen Bodensatz ab; wird die Flüssigkeit hiervon decanthirt und der den Bodensatz enthaltende Rest zum Kochen erhitzt und schnell filtrirt, so wird das Filtrat beim Erkalten anfangs trübe und setzt dann Krystallblätter von Orsellinvinester ab, wobei die Trübung verschwindet. Die Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus Weingeist mit Thierkohle gereinigt. Heeren. — b. Man zieht die feingehackten Flechten wiederholt mit Weingeist nahe unter seinem Siedpunct aus, indem man jedesmal mehrere Stunden in einer Retorte erhitzt, destillirt die vereinigten Flüssigkeiten im Wasserbade bis zur Trockne, kocht den gelblichen Rückstand einige Minuten mit Wasser, filtrirt die heifse Flüssigkeit möglichst schnell und kocht den Rückstand noch einigemal mit Wasser aus. — Die wässrige Lösung setzt beim Erkalten Orsellvinester als der Boraxsäure ähnliche Blätter ab, die, wenn rasch gekocht und filtrirt war, oft die ganze Flüssigkeit erstarren machen; die braune Mutterlauge im Wasserbade eingedampft gibt *Amarythrin* als

halbflüssiges Extract KANE. — c. Man kocht das Pulver der Lecanora- oder Variolaria-Arten mit Weingeist aus, verdampft zur Trockne und erschöpft den Rückstand mit kochendem Wasser, welches beim Erkalten glänzende Blättchen oder Nadeln absetzt. SCHUNCK. — 2. Man kocht Lecanorsäure, z. B. die rohe durch Salzsäure gefällte und getrocknete Säure, 6 bis 8 Stunden mit starkem Weingeist, verdampft die Lösung im Wasserbade, bis fast aller Weingeist entfernt ist, kocht den Rückstand mit Wasser und filtrirt. Beim Erkalten scheiden sich durch ein anhängendes Harz gelb gefärbte Krystalle aus, die durch wiederholtes Auflösen und Kochen mit Thierkohle farblos werden. SCHUNCK, STENHOUSE. SCHUNCK verdampft die weingeistige Flüssigkeit ganz zur Trockne, hierbei findet nach STENHOUSE eine Zersetzung des Esters statt, indem sich ein harzähnlicher Stoff bildet. In der Mutterlauge fand SCHUNCK viel Orcin; zur Reinigung kocht Er die gefärbten Krystalle mit zur Lösung unzureichendem Wasser, wobei der ungelöste Theil zu schweren Tropfen schmilzt, welche die Verunreinigung zurückhalten. — 3. Man kocht Erythrinsäure oder Betaorsellsäure mit Weingeist und verfährt wie bei 2. STENHOUSE. Man kocht die weingeistige Lösung von Erythrinsäure einige Zeit und fügt Wasser zu; allmälig scheidet sich Orsellinvinester in Nadeln aus. SCHUNCK. — 4. Man leitet in die kochend gesättigte Lösung von Lecanorsäure Salzsäuregas bis zur Sättigung, erwärmt im Wasserbade, bis die meiste Salzsäure verjagt ist, wäscht mit Wasser, wobei eine schwarzgrüne harzähnliche Substanz niederfällt, welche mit Wasser ausgekocht wird, so lange sich noch etwas löst, und filtrirt kochend; aus dem Filtrat scheiden sich gelbliche Krystalle aus, welche aus Weingeist umkrystallisirt werden. ROCHLEDER u. HELDT.

Eigenschaften. Schneeweifse, sehr dünne Blättchen oder lange Nadeln. HEEREN. Flach nadelförmige oder blättrige Krystalle. STENHOUSE. Blättchen oder Nadeln. Die nach 2 dargestellten krystallisirten beim Verdunsten der weingeistigen Lösung in Säulen. SCHUNCK. Glänzende Krystallblätter. ROCHLEDER u. HELDT. — Schmilzt etwas über 120° zum farblosen Oel, welches beim Erkalten eine blättrige krystallische Masse bildet. HEEREN. Schmilzt bei 104°. KANE. Schmilzt beim Kochen mit einer zum Lösen unzureichenden Menge Wasser zum schweren Oel, welches beim Erkalten krystallisch erstarrt. HEEREN, SCHUNCK. Schmilzt (nach 2 dargestellt) beim Erhitzen im Glasrohr und destillirt fast vollständig als eine Flüssigkeit, die bald krystallisirt. SCHUNCK. Anfangs geschmacklos, bei längerem Kauen auf der Zunge brennend; die Lösungen sind neutral. SCHUNCK (nach 2).

				SCHUNCK.			STENHOUSE.		ROCHL.	
		LIEBIG.	KANE.	a.	b.	c.	a.	b.	u. H.	
20 C	120	61,23	60,00	60,33	60,83	60,69	60,68	61,19	60,80	60,80
12 H	12	6,12	6,32	6,25	6,23	6,20	6,13	6,20	6,23	6,38
8 O	64	32,65	33,68	33,42	32,94	33,11	33,19	32,61	32,97	32,82
$C^{20}H^{12}O^8$	196	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

LIEBIG und KANE untersuchten den nach 1 dargestellten, SCHUNCK a den nach 1, b nach 2 und c den aus Erythrinsäure dargestellten, STENHOUSE a den nach 2, b den aus Betaorsellsäure und ROCHLEDER u. HELDT den nach 4 erhaltenen Ester.

Zersetzungen. 1. Schmilzt auf Platinblech erhitzt zum Oel und entwickelt dicke erstickende Dämpfe. — 2. Löst sich in warmer Salpetersäure; bei starkem Erhitzen entstehen gelbrothe Dämpfe und die

Flüssigkeit hält Oxalsäure. SCHUNCK. Löst sich in rauchender Salpetersäure mit dunkelblutrother Farbe, durch Wasser unverändert fällbar. MARX (*Schw.* 60, 127). — 3. Löst sich in Vitriolöl; die Lösung wird beim Erwärmen dunkelbraun, entwickelt schweflige Säure und Wasser fällt braune Flocken. SCHUNCK. — 4. Die kalte alkalische Lösung färbt sich an der Luft braun. HEEREN, KANE, SCHUNCK. Beim Erhitzen mit Alkalien oder Barytwasser destillirt Weingeist und der Rückstand hält Orcin und Kohlensäure. SCHUNCK. Die ammoniakalische Lösung färbt sich unter Sauerstoffabsorption roth. HEEREN, KANE, SCHUNCK. — 6. Die wässrige oder alkalische Lösung reducirt Goldlösung augenblicklich, Silberlösung erst beim Kochen mit Ammoniak, indem ein Metallspiegel entsteht und die Lösung sich röthet. SCHUNCK.

Verbindungen. Löst sich sehr wenig in kaltem, reichlich in heifsem Wasser, beim Erkalten in glänzenden Blättchen anschiefsend.

Löst sich in kalten ätzenden und kohlensauren Alkalien, in Baryt- und Kalk-Wasser, durch Säuren unverändert fällbar. Löst sich in Ammoniak bei abgeschlossener Luft ohne Zersetzung, beim Verdampfen in feinen Nadeln krystallisirend.

Eine Lösung von Orsellinvinester in möglichst wenig Ammoniak gibt mit salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd einen reichlichen weifsen Niederschlag, KANE, sie fällt Bleiessig, nicht Bleizucker.

			KANE.
7 PbO	782,6	79,97	80,59
20 C	120	12,26	11,73
12 H	12	1,23	1,32
8 O	64	6,54	6,36
$C^{20}H^{12}O^{8},7PbO$	978,6	100,00	100,00

Die ammoniakalische Lösung des Esters fällt salpetersaures Silberoxyd. (Vergl. Zers. 6.)

Der Orsellinvinester löst sich sehr leicht in *Weingeist* und *Aether*, nicht in Essigsäure.

Anhang zu Orsellinvinester.

Amarythrin. $C^{22}H^{14}O^{14}$?

KANE. *Phil. transact.* 1840, 282; *N. Ann. Chim. Phys.* 2, 17; *Ann. Pharm.* 39, 35; *Pharm. Centr.* 1841, 563.

Entsteht, wenn die Lösung des Orsellinvinesters in kochendem Wasser längere Zeit der Luft ausgesetzt wird.

Darstellung s. VI, 291, oben.

Eigenschaften. Halbflüssiges braunes Extract, welches das Wasser erst vollständig bei einer Temperatur verliert, wo Zersetzung eintritt. Schmeckt eigenthümlich süfs und bitter. Riecht nach Caramel.

Verwandelt sich an der Luft allmälig in Telerythrin.

Löst sich leicht in Wasser mit brauner Farbe; die Lösung gibt mit schweren Metallsalzen rothbraune Niederschläge von constanter Zusammensetzung.

Die Bleiverbindung, welche durch Fällen der wässrigen Lösung mit salpetersaurem Bleioxyd erhalten wird (a), und der Niederschlag, welcher beim Neutralisiren der von a abfiltrirten Flüssigkeit entsteht (b), hat dieselbe Zusammensetzung.

			KANE. a.	KANE. b.
2 PbO	223,6	46,42	45,62	45,90
22 C	132	27,41	27,46	27,13
14 H	14	2,91	2,96	2,72
14 O	112	23,26	23,96	24,25
$C^{22}H^{14}O^{14},2PbO$	481,6	100,00	100,00	100,00

Das Amarythrin löst sich wenig in Weingeist, nicht in Aether.

Telerythrin. $C^{22}H^{10}O^{22}$?

KANE. *Phil. transact.* 1840, 283; *N. Ann. Chim. Phys.* 2, 19; *Ann. Pharm.* 39, 36; *Pharm. Centr.* 1841, 564.

In einer concentrirten wässrigen Lösung verwandelt sich das Amarythrin an der Luft in mehreren Monaten in eine bräunliche krystallisch-körnige Masse, welche durch heifsen Weingeist vom noch anhängenden Amarythrin befreit, fast ganz weifs wird. Schmeckt süfslich bitter. Neutral. Verliert lufttrocken beim Erhitzen kein Wasser.

			KANE.
22 C	132	43,70	44,45
10 H	10	3,31	3,72
20 O	160	52,99	51,83
$C^{22}H^{10}O^{20}$	302	100,00	100,00

Die ammoniakalische Lösung verändert sich an der Luft langsamer als die von Erythrinsäure, wird aber zuletzt auch dunkelweinroth.

Löst sich sehr leicht in Wasser. Die Lösung fällt schwere Metallsalze fast weifs. Der Niederschlag in Bleiessig, bei 100° getrocknet, ist $C^{22}H^{9}O^{18},5PbO$.

Löst sich wenig in *Weingeist*, nicht in *Aether*.

Lecanorsäure.

$$C^{32}H^{14}O^{14} = C^{16}H^{7}O^{7},C^{16}H^{7}O^{7}. \,^{*)}$$

SCHUNCK (1842). *Phil. Mag. J.* 20, 495; *Ann. Pharm.* 41, 157; *Pharm. Centr.* 1842, 139. — *Ann. Pharm.* 54, 261; *Pharm. Centr.* 1845, 721. — *Ann. Pharm.* 61, 72. — *Phil. Mag. J.* 33, 257.
ROCHLEDER u. HELDT. *Ann. Pharm.* 48, 2. — *Pharm. Centr.* 1844, 49.
STENHOUSE. *Phil. transact.* 1848, 64; *Ann. Pharm.* 68, 59; *Pharm. Centr.* 1848, 316.
STRECKER. *Ann. Pharm.* 68, 112; *Pharm. Centr.* 1849, 119.
GERHARDT. *Compt. chim.* 1849, 128.

Alphaorsellsäure, *Lecanorin.*

Vorkommen. In verschiedenen Flechten der Genera *Lecanora* und *Variolaria* u. a.

Darstellung. 1. Die feingepulverten Pflanzen werden im Verdrängungsapparat mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt und der grüngelbe Rückstand auf einem grofsen Trichter mit kaltem Aether gewaschen, so lange dieser gefärbt abläuft, darauf mit Wasser ausgekocht, um den entstandenen Orsellinvinester zu entfernen, und aus warmem Weingeist umkrystallisirt. — Wenn die so erhaltene Säure mit Parellsäure gemengt ist, so behandelt man das Gemisch mit Barytwasser, filtrirt den gelösten lecanorsauren Baryt vom unlöslichen parellsauren Baryt und zersetzt die Lösung durch Salzsäure. SCHUNCK. — 2. Man übergiefst

*) $= 2\,C^{16}H^{8}O^{8} - 2\,HO$.

Evernia prunastri in einem verschliefsbaren Gefäfs mit einem Gemisch von Ammoniak und wasserhaltigem Weingeist, seiht die Flüssigkeit nach einigen Minuten durch ein Tuch und wäscht sie mit $^1/_3$ Maafs Wasser und neutralisirt mit Essigsäure, wobei die Säure in grünen Flocken niederfällt, wäscht den Niederschlag durch Decanthiren mit kaltem Wasser, trocknet ihn bei 100° und krystallisirt aus wenig kochendem Weingeist. Zuweilen hält der Niederschlag einen in Aether unlöslichen Körper beigemischt; weshalb er mit Aether ausgezogen werden und von dem Filtrat der Aether abdestillirt werden muss. ROCHLEDER u. HELDT. — 3. Zerschnittene *Roccella tinctoria* wird mit einer reichlichen Menge Wasser einige Stunden macerirt, überschüssiger gelöschter Kalk zugesetzt und das Ganze gut umgerührt, absitzen gelassen und die klare blassgelbe Flüssigkeit decanthirt und filtrirt. Der Rückstand wird mit der Hälfte Wasser versetzt, nach $^1/_4$ Stunde die Flüssigkeit abgepresst und beide Auszüge mit Salzsäure übersättigt, der weifse gallertartige Niederschlag durch Decanthiren gewaschen, auf Leinwand gesammelt, sogleich auf einer Gypsplatte getrocknet und in warmem (nicht kochenden) Weingeist gelöst, woraus die Säure beim Erkalten krystallisirt. Wenn die erste Krystallisation nicht ganz farblos ist, so wird sie wieder aufgelöst und mit Thierkohle digerirt. — Durch Auskochen mit Wasser lässt sich die Lecanorsäure nicht vortheilhaft darstellen, da hierbei ein grofser Theil zersetzt wird und die erhaltene Säure selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist nicht ganz frei von einem harzigen und einem fettartigen Stoffe erhalten werden kann, von denen sie nur durch Behandeln von Kalk- oder Baryt-Wasser völlig befreit wird. STENHOUSE.

Eigenschaften. Weifse, strahlig vereinigte Nadeln. Geruchlos und geschmacklos. Röthet Lackmus.

			SCHUNCK.		ROCHLEDER u. HELDT.	STENHOUSE.
32 C	192	60,37	59,90	59,92	59,45	60,59
14 H	14	4,40	4,57	4,60	4,40	5,00
14 O	112	35,23	35,53	35,48	36,15	34,41
$C^{32}H^{14}O^{14}$	318	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Ist nach SCHUNCK $C^{18}H^{8}O^{8}$, nach STENHOUSE $C^{32}H^{16}O^{4}$, GERHARDT gab die Formel $C^{32}H^{14}O^{14}$, welche die Zersetzung in Orsellinsäure erklärt.

Zersetzungen. 1. Gibt bei der trocknen Destillation ein dickflüssiges Destillat, welches bald zu einer strahligen Masse von Orcin erstarrt, und lässt wenig Kohle. SCHUNCK, ROCHLEDER u. HELDT, STENHOUSE. Verbrennt auf Platinblech ohne Rückstand mit gelber Flamme. STENHOUSE. — 2. Gibt beim Kochen mit Wasser Orsellinsäure, welche bei langem Kochen Orcin liefert. $C^{32}H^{14}H^{14} + 2HO = 2(C^{16}H^{8}O^{8})$. SCHUNCK, ROCHLEDER u. HELDT, STRECKER. — Beim Kochen mit Weingeist entsteht Orsellinvinester. — 3. Gibt bei anhaltendem Kochen mit Kali, Ammoniak, Baryt oder Kalkwasser kohlensaures Salz und Orcin, SCHUNCK, ROCHLEDER u. HELDT, Orsellinsäure, welche bei weiterer Zersetzung in Kohlensäure und Orcin zerfällt, STENHOUSE, STRECKER. — 4. Geht mit etwas verdünnter Schwefelsäure befeuchtet an einem warmen Orte vollständig in Orcin über. SCHUNCK. — 5. Entwickelt beim Kochen mit Salpetersäure viel rothe Dämpfe, der erhaltene saure Syrup hält viel Oxalsäure. SCHUNCK, ROCHLEDER u. HELDT. — 6. Wird mit Chlorkalk sogleich tief roth gefärbt; die Farbe geht

schnell in braun und gelb über und verschwindet vollständig, wenn überschüssiger Chlorkalk angewendet war. Es bildet sich hierbei durch Oxydation der Lecanorsäure eine dunkelgrüne Materie. — Die Färbung entsteht schon, wenn man eine verdünnte Lösung von Chorkalk in weingeistigen oder alkalischen Auszug der Flechten giefst. STENHOUSE. — 7. Die Lösung der Lecanorsäure in Aetzammonik wird an der Luft prächtig roth, später purpurroth. SCHUNCK, ROCHLEDER u. HELDT, STENHOUSE. — 8. Die ammoniakalische Lösung gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag, welcher beim Erhitzen unter Bildung eines Metallspiegels reducirt wird. Die Lösung in Kali reducirt beim Erhitzen Dreifach-Chlorgold. SCHUNCK.

Verbindungen. Die Lecanorsäure löst sich in 2500 Th. kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in Krystallen ab. Die aus den Salzen ausgeschiedene gallertähnliche Säure hält 1 At. Wasser innig gebunden, welches erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 110° entweicht. SCHUNCK.

Sie neutralisirt die Alkalien und bildet mit ihnen lösliche krystallische Salze; aus den kohlensauren Alkalien treibt sie die Kohlensäure aus. SCHUNCK, STENHOUSE.

Lecanorsaurer Baryt. — Man löst die Säure in einem sehr geringen Ueberschuss von Barytwasser, leitet Kohlensäure hindurch, filtrirt und zieht den aus kohlensaurem und lecanorsauren Baryt bestehenden Niederschlag mit heifsem Weingeist aus; aus der Lösung setzen sich beim Erkalten glänzende feine sternförmig vereinigte Nadeln ab. STENHOUSE. In der Lösung der Säure in Barytwasser erzeugt Weingeist eine gelbe Gallerte, welche durch Kochen mit der weingeistigen Flüssigkeit nicht zersetzt wird, und sich nachher wieder völlig in Wasser löst. SCHUNCK.

	Krystallisirt.		STENHOUSE.
BaO	76,6	19,73	19,49
32 C	192	49,87	49,27
13 H	13	3,37	3,81
13 O	104	27,03	27,43
$C^{32}H^{13}BaO^{14}$	385,6	100,00	100,00

Die Säure verhält sich gegen Kalkwasser wie gegen Barytwasser. SCHUNCK. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Chlorcalcium einen gallertartigen Niederschlag, welcher wenig in Wasser oder Weingeist löslich ist. ROCHLEDER u. HELDT.

Lecanorsaures Bleioxyd. — Werden die Lösungen von Lecanorsäure und Bleizucker kochend gemischt, so entsteht ein weifser Niederschlag, der sich etwas in Weingeist löst und mit Weingeist gewaschen 37,71 Proc. C und 2,75 Proc. H hält. ROCHLEDER u. HELDT. [Wird viel orsellinsaures Salz halten. GERHARDT (*Tr.* 3, 800).] Weingeistige Lecanorsäure fällt Bleizucker nicht. SCHUNCK. Sie fällt Bleiessig, nicht Bleizucker. STENHOUSE.

Weingeistige Lecanorsäure wird durch 1 Tropfen salzsaures Eisenoxyd dunkelpurpurroth gefärbt; in der Flüssigkeit bildet Wasser einen hellpurpurfarbenen Niederschlag. Bei Zusatz von viel Lecanorsäure werden Eisenoxydullösungen durch Ammoniak in der Kälte nicht gefällt; beim Kochen entsteht in der dunkelgelben Flüssigkeit ein brauner Niederschlag von lecanorsaurem Eisenoxyd. SCHUNCK.

Die weingeistige Säure fällt weingeistiges essigsaures Kupferoxyd erst nach einiger Zeit hell apfelgrün. Sie fällt nicht Sublimat, salpetersaures Silber und Chlorgold. SCHUNCK. Gibt mit ammoniakalischem salpetersauren Silberoxyd einen Niederschlag, der sich bald zersetzt. STENHOUSE.

Die Lecanorsäure löst sich in siedender Essigsäure leichter als in siedendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in feinen Nadeln.

Sie löst sich in 150 Th. 80procentigem *Weingeist* von 15,5°, in 15 Th. kochendem unter Bildung von Orsellinvinester; löst sich bei 15,5° in 80 Th. *Aether*. SCHUNCK.

Pikroerythrin.

$C^{24}H^{16}O^{14}$ (= $C^{18}H^{7}O^{7}$,$C^{8}H^{9}O^{7}$). *)

HEEREN (1830). *Schw.* 59, 325.
SCHUNCK. *Phil. Mag. J.* 29, 261; *J. pr. Chem.* 38, 449; *Ann. Pharm.* 61, 75. — *Phil. Mag. J.* 33, 253.
STENHOUSE. *Phil. transact.* 1848, 75. — *Ann. Pharm.* 68, 76.
STRECKER. *Ann. Pharm.* 68, 110.
LAURENT. *Compt. rend.* 31, 355.

Erypikrin. — Von HEEREN als *Erythrinbitter* in unreinem Zustande dargestellt.

Bildung. Beim Kochen von Erythrinsäure mit Wasser. ($C^{40}H^{22}O^{20}$ + 2HO = $C^{24}H^{16}O^{14}$ + $C^{16}H^{8}O^{8}$). HEEREN hielt Gegenwart von Alkalien dabei für nöthig.

Darstellung. 1. Man behandelt Erythrinsäure kurze Zeit mit kochendem Wasser; die Flüssigkeit gibt beim Eindampfen eine braune klebrige bittersüfse Masse, die allmälig krystallisch wird und nach dem Waschen mit Wasser reines weifses Pikroerythrin liefert. SCHUNCK. — 2. Man neutralisirt Erythrinsäure mit Baryt- oder Kalk-Wasser, kocht kurze Zeit und scheidet durch Salzsäure die entstandene Orsellsäure ab; die Mutterlauge bedeutend eingedampft gibt in der Kälte nach einigen Tagen gelbliche Krystalle von Pikroerythrin, welche mit kaltem Wasser gewaschen und aus heifsem umkrystallisirt werden. STENHOUSE. — 3. Die hellbraune Mutterlauge von der Darstellung der Erythrinsäure (VI, 298, 2) gibt beim Eindampfen einen klebrigen bittersüfs schmeckenden Rückstand; dieser wird mit kaltem Wasser behandelt, welches eine hellbraune krystallische Masse lässt, die mit kaltem Wasser gewaschen und in kochendem, etwas Thierkohle haltenden gelöst wird; die Lösung (von der Thierkohle abfiltrirt) gibt nach dem Eindampfen gelbliches krystallisches Pikroerythrin, welches beim Waschen mit kaltem Wasser weifs wird. SCHUNCK.

Eigenschaften. Farblose lange, zu Sternen vereinigte Nadeln, STENHOUSE, weifse Krystallmasse, SCHUNCK. Schmeckt eigenthümlich süfs und stark bitter. Röthet schwach Lackmus. SCHUNCK.

*) = $C^{18}H^{8}O^{8}$ + $C^{8}H^{10}O^{8}$ — 2HO.

			Schunck.	Stenhouse.
24 C	144	52,94	52,51	53,15
16 H	16	5,88	6,08	6,01
14 O	112	41,28	41,41	40,84
$C^{24}H^{16}O^{14}$	272	100,00	100,00	100,00

Ist nach Gerhardt $C^{30}H^{20}O^{16}$, welches 54,8 Proc. C verlangt (*Tr.* 3, 794).

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim Erhitzen in der Glasröhre und gibt ein Sublimat von Orcin. Verbrennt mit heller Flamme ohne Rückstand. Schunck. — 2. Pikroerythrin verändert sich nicht beim Kochen mit Wasser, Schunck; nach 36stündigem Kochen hatte sich nur sehr wenig Orcin (und wahrscheinlich auch Erythroglucin) gebildet. Stenhouse. — 3. Gibt beim Kochen mit überschüssigen Alkalien, Baryt oder Kalk Orcin, Erythroglucin und Kohlensäure, Stenhouse, Schunck (*Phil. Mag. J.* 33, 253). ($C^{24}H^{16}O^{14} + 2HO = C^{14}H^{8}O^{4} + C^{8}H^{10}O^{8} + 2CO^{2}$.) — 4. Die Lösung in Ammoniak färbt sich an der Luft schnell roth. Heeren, Kane, Schunck, Stenhouse. — 5. Gibt mit Chlorkalk eine blutrothe Farbe, die schnell in Braun und Gelb übergeht. Stenhouse. — 6. Wird beim Kochen mit Salpetersäure unter Bildung von salpetriger Säure zersetzt. — 7. Löst sich in Vitriolöl, beim Erhitzen entweicht schweflige Säure. Schunck. — 8. Salpetersaures Silberoxyd wird durch die wässrige Lösung nicht gefällt, beim Kochen bedeckt sich das Glas mit einem Silberspiegel. Goldlösung wird beim Kochen zersetzt unter Ausscheidung des Goldes in metallischen Schuppen, bei Zusatz von Kali als schwarzes Pulver. Schunck.

Verbindungen 1. Löst sich wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser. Die weingeistige Lösung färbt Eisenoxydsalz tief purpurroth; die Farbe wird durch Ammoniak zerstört, welches das Oxyd vollständig fällt.

Schunck erhielt mit wässrigem Pikroerythrin in Bleizucker keinen, mit Bleiessig einen Niederschlag, welcher 68,94 Proc. Bleioxyd hielt. Stenhouse erhielt auf keine Weise eine Bleiverbindung von constanter Zusammensetzung.

Löst sich in *Weingeist* und *Aether;* liefert beim Kochen mit Weingeist keinen Aether. Schunck.

Erythrinsäure.

$$C^{40}H^{32}O^{20} \ (= 2C^{32}H^{15}O^{15}, C^{8}H^{9}O^{8}).*)$$

Fr. Nees v. Esenbeck (1829). *Br. Arch.* 16, 135.
Heeren. *Schw.* 59, 313.
Kane. *Phil. transact.* 1840. 277; *N. Ann. Chim. Phys.* 2, 11; *Ann. Pharm.* 39; 31.
Schunck. *Phil. Mag. J.* 29, 261; *J. pr. Chem.* 38, 449; *Ann. Pharm.* 61, 64.
Stenhouse. *Phil. transact.* 1840, 72; *Ann. Pharm.* 68, 72.
Strecker. *Ann. Pharm.* 68, 111.

Zuerst von N. v. Esenbeck aus *Lecanora tartarea* als ein „ausgezeichnetes Halbharz" erhalten, von Heeren (1830) in reinerem Zustande als *Erythrin* beschrieben, von Kane unrein als Erythrilin analysirt.

Findet sich am reichlichsten in *Roccella Montagnei* (von Schunck für *R. tinctoria* var. *Fuciformis* gehalten). Stenhouse.

Darstellung. Aus *Roccella Montagnei.* 1. Man behandelt die

*) $= 2C^{16}H^{8}O^{8} + C^{8}H^{10}O^{8} - 4HO$ oder $= C^{16}H^{8}O^{8} + C^{16}H^{16}O^{14} - 2HO$.

Flechte mit Kalkmilch und verfährt wie bei der Darstellung der Lecanorsäure (VI. 394). Man erhält aus der Flechte 12,1 Proc. rohe Säure. STENHOUSE. — 2. Man kocht die zerschnittene Flechte in einem geräumigen Gefäfs einige Zeit mit Wasser und colirt die gelbe Flüssigkeit durch ein Tuch; beim Erkalten scheiden sich weifse Flocken und Krystalle ab, welche mit kaltem Wasser gewaschen und in heifsem gelöst werden. Die von dem geringen schwarzen oder braunen Rückstand abfiltrirte Lösung scheidet beim Erkalten weifse Krystalle von Erythrinsäure aus. (1 Pfd. Flechten liefert 60 Grm. Erythrinsäure.) SCHUNCK. — 3. Man digerirt die Flechte einige Zeit mit Weingeist (bei zu langem Digeriren oder beim Kochen wird die Erythrinsäure zersetzt unter Bildung von Orsellinvinester), filtrirt und behandelt das Filtrat wie bei der Darstellung des Orsellinvinesters 1; die nach dem Zusatz von Kreide abfiltrirte Flüssigkeit scheidet beim Erkalten die Erythrinsäure als feines Pulver aus, welches zur Reinigung in schwach erwärmtem Weingeist gelöst einige Stunden lang unter häufigem Schütteln mit Thierkohle in Berührung gelassen wird; das Filtrat mit $1^1/_2$ Maafs kaltem Wasser gemischt scheidet die Erythrinsäure aus. HEEREN. — 4. Man übergiefst die Flechte mit wenig kaltem concentrirten Ammoniak und knetet sie einige Zeit damit durch, verdünnt die erhaltene trübe röthliche Lösung mit kaltem Wasser, fügt Chlorbaryumlösung hinzu, die zuvor mit Ammoniak versetzt ist, um Roccellsäure zu fällen, filtrirt durch gutes Filtrirpapier und zersetzt das Filtrat mit Salzsäure bis zur schwachsauren Reaction, wobei sie durch das plötzliche Ausscheiden der Erythrinsäure zur gelblichen Gallerte wird; beim Erhitzen löst sie sich wieder auf und scheidet sich beim Erkalten pulverförmig aus. Reinigung wie bei 2. HEEREN.

Aus *Lecanora tartarea* lässt sich die Erythrinsäure weniger leicht durch Ammoniak ausziehen. Man digerirt die Flechte mit Weingeist, mischt die weingeistige Tinctur mit Wasser und behandelt den Niederschlag mit Aether, welcher Blattgrün und Roccellsäure löst und unreine Erythrinsäure lässt. HEEREN.

Eigenschaften. Farblose kurze feine Nadeln oder aus mikroskopischen Kügelchen bestehendes Pulver. HEEREN. Scheidet sich aus der kochenden weingeistigen Lösung beim Erkalten in sternförmigen Gruppen ab. SCHUNCK. Wird aus der weingeistigen Lösung durch Wasser gallertartig ausgeschieden. Geruchlos und geschmacklos. STENHOUSE. Schmilzt etwas über 100° zur durchsichtigen klebrigen Masse, die beim Erkalten hart und spröde wird. HEEREN, KANE.

Röthet Lackmus, SCHUNCK, nicht, STENHOUSE.

			STENHOUSE.
40 C	240	56,87	56,98
22 H	22	5,21	5,51
20 O	160	37,92	37,51
$C^{40}H^{22}O^{20}$	422	100,00	100,00

SCHUNCK nimmt die Formel $C^{34}H^{19}O^{15}$ an; STRECKER hat STENHOUSE's Formel $C^{20}H^{11}O^{10}$ verdoppelt, um die Zersetzung beim Kochen mit Wasser zu erklären. GERHARDT gibt die Formel $C^{30}H^{16}O^{16}$, welche die Zersetzung weniger gut erklärt.

Zersetzungen. 1. Gibt im Glasrohr erhitzt unter Aufschäumen ein öliges Sublimat von Orcin und verkohlt endlich. Heeren, Schunck. — 2. Verbrennt an der Luft ohne Rückstand mit leuchtender rufsender Flamme. Heeren, Schunck. — 3. Löst sich in *Salpetersäure* unter Entwickelung salpetriger Dämpfe zur gelben Flüssigkeit, welche durch Ammoniak pomeranzenfarbig wird. Heeren. — 4. Wird von Vitriolöl ohne Verkohlung gelöst; wird aber durch Wasser nicht unverändert wieder ausgeschieden, da der Niederschlag mit Ammoniak an der Luft ein braunrothes Pigment liefert. Heeren. — 5. Gibt mit Chlorkalk eine tiefrothe Färbung, die schnell in Braun und Gelb übergeht. Stenhouse. — 6. Gibt beim Kochen mit Wasser Pikroerythrin. Schunck. — 7. Zerfällt beim Kochen der mit Baryt oder Kalk neutralisirten Lösung in Orsellinsäure und Pikroerythrin. ($C^{40}H^{22}O^{20} + 2HO = C^{24}H^{16}O^{14} + C^{16}H^{8}O^{8}$.) Nach Stenhouse soll hierbei Pikroerythrin und Erythrin in glimmerähnlichen Blättchen krystallisirende und stark bitter schmeckende *Erythrilinsäure* entstehen, welche beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure und Orcin zerfällt und wohl unreine Orsellinsäure war. Vergl. Strecker. [Dass nach Stenhouse bei der Bildung des Pikroerythrins aus Erythrinsäure Kohlensäure entwickelt wird, erklärt sich mit Gerhardt's Formeln durch die Gleichung $C^{32}H^{16}O^{16} + 4HO = 2CO^2 + C^{30}H^{20}H^{16}$ (Pikroerythrin Gerhardt); da aber bei der Zersetzung der Erythrinsäure auch Orsellinsäure entsteht, welches beim Kochen mit Wasser sogleich in Kohlensäure und Orcin zerfällt, so wird die Kohlensäure erst durch eine secundäre Zersetzung gebildet sein L.] Liefert beim Kochen mit überflüssigem Kalk oder Baryt die Zersetzungsproducte des Pikroerythrins. Schunck, Stenhouse. — 8. Wird mit Aetzammoniak oder langsamer mit kohlensaurem Ammoniak bei Luftzutritt allmälig dunkelweinroth, Heeren, purpurroth, Schunck. Heerens Erythrin gibt hierbei ausser Flechtenroth, welches sich in Alkalien mit violetter Farbe löst, einen braungelben Stoff und ein mit Kali nicht violett werdendes Pigment, das beim Erhitzen Flechtenroth liefert. — 9. Gibt beim Kochen mit Holzgeist oder Weingeist Orsellin-Formester oder -Vinester. Stenhouse, Strecker. — 10. Die weingeistige Lösung gibt mit salzsaurem Eisenoxyd ein purpurrothes Gemisch, welches mit Ammoniak gelb wird, ohne dass in der Kälte Eisenoxyd gefällt wird. Goldlösung wird selbst beim Kochen nicht reducirt.

Verbindungen. 1. Löst sich in 240 Th. kochendem Wasser, beim Erkalten gröfstentheils in Flocken oder krystallischem Pulver sich ausscheidend. Schunck. Erythrin löst sich in 170 Th. kochendem Wasser, sich ausscheidend, sobald die Temperatur etwas sinkt. Löst sich nicht in kochender concentrirter Salzsäure, ziemlich leicht in kochender Essigsäure, leicht und unverändert bei abgehaltener Luft in kalten ätzenden und kohlensauren Alkalien zur farblosen Flüssigkeit. Heeren.

Die weingeistige Lösung gibt mit weingeistigem Bleizucker einen weifsen Niederschlag von nicht constanter Zusammensetzung. Stenhouse. Schunck fand darin 59,14 Proc. PbO, 27,33 Proc. C und 2,15 Proc. H. — Durch Bleizucker wird die weingeistige Lösung der Säure nicht gefällt. Schunck.

Die weingeistige Lösung fällt nicht salpetersaures Silberoxyd, auf Zusatz von Ammoniak entsteht ein weifser Niederschlag, welcher beim Kochen schwarz wird und am Glas ein Silberspiegel absteht. Schunck.

2. Löst sich in *Weingeist*, besonders in der Wärme und in *Aether*. Sckunck.

Erythrin löst sich in 2,29 Th. kochendem Weingeist 0,81°, in 32,5 Th. bei 12° nicht in Aether. HEEREN.

Anhang zur Erythrinsäure.

Erythrilin.

KANE. *Phil. transact.* 1840. 277. *N. Ann. Chim. Phys.* 2, 11. *Ann. Pharm.* 39, 31. *Pharm. Centr.* 1843, 562.

Darstellung. Der in Wasser unlösliche Rückstand des weingeistigen Extracts von *Roccella tinctoria* (VI, 390) wird beim Digeriren mit schwacher Kalilauge bei 36° fast völlig gelöst, die Lösung wird filtrirt und mit Salzsäure schwach übersättigt, der reichliche grüngelbe Niederschlag durch Waschen mit Wasser von aller Säure befreit, in schwach ammoniakalischem Wasser gelöst, die Lösung mit Chlorbaryum zersetzt und filtrirt; das grüngelbe Filtrat scheidet beim Uebersättigen mit Salzsäure *Erythrilin* aus, der geringe durch Chlorbaryum erhaltene Niederschlag mit Salzsäure behandelt gibt *Roccellin*, $C^{18}H^{7}O^{7}$.

Eigenschaften. Frisch bereitet blassgelb, meistens durch etwas Blattgrün grünlich gefärbt. Schmilzt etwas über 100°. Scheint nicht sauer zu sein.

			KANE.
22 C	132	67,35	66,52
16 H	16	8,16	8,25
6 O	48	24,49	25,23
$C^{22}H^{16}O^{6}$	196	100,00	100,00

[Ist wahrscheinlich unreine Erythrinsäure.]

Zersetzt sich über 100° ohne dass sich ein Theil unzersetzt verflüchtigt.

Wird durch Kochen mit Wasser in Pikroerythrin verwandelt.

Löst sich nicht in Wasser.

Löst sich leicht in alkalischer Flüssigkeit ohne sie jedoch zu neutralisiren; wird durch Säuren aus der Lösung gefällt.

Verbindet sich mit Metalloxyden durch doppelte Zersetzung zu meistens grünlich gefärbten Verbindungen.

Die Lösung in möglichst wenig Ammoniak gibt mit salpetersaurem Bleioxyd einen blassgrünen pulverigen Niederschlag, welcher gewaschen und bei 100° getrocknet $C^{22}H^{16}O^{6}$, 2PbO ist.

Löst sich in Weingeist und Aether.

Zusatz zu Erythrinsäure.

Erythroglucin.
$C^{8}H^{10}O^{8}$.

STENHOUSE. *Phil. transact.* 1848, 76; 1849, 399; *Ann. Pharm.* 68, 78; 70, 225.
STRECKER. *Ann. Pharm.* 68, 111.
SCHUNCK. *Phil. Mag. J.* 7, 33, 254.
LAMY. *N. Ann. Chim. Phys.* 35, 138; Ausz. *N. J. Pharm.* 22, 43; *Ann. Pharm.* 84, 369; *J. pr. Chem.* 57, 21; *Pharm. Centr.* 1853, 302.
R. WAGNER. *J. pr. Chem.* 61, 125.

Pseudoorcin, *Eryglucin*, *Erythromannit*, *Phycit.*

Vorkommen. In *Protococcus vulgaris.*

Bildung. Beim Kochen von Erythrinsäure oder Pikroerythrin mit überschüssigem Baryt oder Kalk (VI, 298).

Darstellung. Der mit Kalkmilch erhaltene Auszug von *Lecanora Montagnei* (VI, 297, 1) wird in einer offnen Pfanne bis ungefähr auf $^1/_3$ oder $^1/_4$ eingekocht, in die erkaltete Flüssigkeit so lange Kohlensäure eingeleitet, als ein Niederschlag entsteht, filtrirt und das

Filtrat im Wasserbade zum Syrup verdampft. Dieser enthält hauptsächlich Orcin und Erythroglucin, gemengt mit ziemlich viel eines rothen Farbstoffs und einer harzartigen Substanz; beim Behandeln mit kaltem Aether wird das Orcin und der meiste Farbstoff ausgezogen, oder man mischt den Syrup mit dem 3fachen Volum starken Weingeistes, woraus nach einigen Tagen das Erythroglucin in kleinen Krystallen anschiefst, die man auf einem Zeugfilter sammelt, auspresst, mit kaltem starken Weingeist wäscht, wodurch das Orcin und der meiste Farbstoff aufgelöst wird, und aus heifsem Weingeist 2- oder 3-mal umkrystallisirt. — 2. Man kocht *Protococcus vulgaris* einige Stunden mit Wasser und dampft die filtrirte und entfärbte Lösung zum Syrup ein, fällt mit Weingeist oder Bleiessig und lässt das Filtrat krystallisiren. Oder man digerirt bei 50—100° 1 Pfd. *Protococcus vulgaris* mit 2 Liter Weingeist von 85°, decanthirt und presst den grünen Rückstand stark aus, filtrirt die Flüssigkeit und destillirt den Weingeist bis zur Hälfte ab. Die Mutterlauge von der beim Erkalten ausgeschiedenen Phycinsäure theilt sich in der Wärme, während der Weingeist verdunstet, in 2 Schichten; die obere ist stark gefärbt, die untere wenig gefärbte, gibt beim Verdunsten eine von einem schwarzen Syrup getränkte Krystallmasse, die zwischen feinem Leinen ausgepresst, mit sehr kaltem Wasser gewaschen und aus heifsem umkrystallisirt wird. LAMY.

Eigenschaften. Farblose, durchsichtige, grofse, demantglänzende Krystalle des viergliedrigen Systems. *Fig.* 29, oft mit hemiedrischer Ausbildung einer 8flächigen Pyramide (P . ∞P∞ . $\frac{3P3}{2}$). e : e' (P : P) = 123° 43'; e : q (P : ∞P∞) = 109° 29'; 3P3 : ∞P∞ = 138° 42'. MILLER. Grofse rectanguläre Säulen, durch verschiedene Flächen zugespitzt. LAMY. Spec. Gewicht 1,59. LAMY. Schmeckt sehr süfs und kühlend. LAMY. Lichtbrechung = 1,545, STENHOUSE; dreht nicht die Polarisationsebene des Lichts, LAMY. Schmilzt bei 120°, ohne Wasser zu verlieren. Reagirt nicht auf Lackmus. Schmeckt süfs, doch weniger als Orcin. Verliert bei 100° kein Wasser.

			STENHOUSE.	SCHUNCK.	LAMY.
8 C	48	39,34	39,42	39,68	39,10
10 H	10	8,20	8,48	8,60	8,23
8 O	64	52,46	52,10	51,72	52,67
$C^8H^{10}O^8$	122	100,00	100,00	100,00	100,00

STENHOUSE gab die empirische Formel $C^{10}H^{13}O^{10}$; nach GERHARDTS Formel $C^{14}H^{16}O^{12}$ + Aq, welche 40,9 Proc. C verlangt, wäre das Erythroglucin = Orcin + 8HO.

Zersetzungen. 1. Entwickelt bei der trocknen Destillation den Geruch des verbrannten Zuckers und gibt eine Flüssigkeit, welche beim Erkalten nicht krystallisirt und sich in Wasser und Weingeist löst. STENHOUSE. Fängt bei 160° an zu sieden, ohne merkliche Zersetzung und riecht nach schwach gebranntem Mehl, der Siedpunct steigt unter fortschreitender Zersetzung, ohne dass die Masse sich aufbläht; riecht auf glühenden Kohlen nach verbranntem Zucker. LAMY. Verbrennt auf Platinblech mit blauer Flamme und Geruch nach Caramel. STENHOUSE. — 2. Wird von Kali, Ammoniak, Brom, Chlorkalk nicht verändert. STENHOUSE, LAMY. — 3. Wird von kalter rauchender Salpetersäure in Nitrerythroglucin verwandelt; beim Erhitzen entsteht Oxal-

säure. STENHOUSE. Löst sich in kaltem Vitriolöl; das krystallische gibt ein lösliches Barytsalz. Wird von kaltem Vitriolöl nicht geschwärzt, beim Erhitzen gebräunt. — 4. Ist nicht gährungs-fähig. STENHOUSE, LAMY.

Verbindungen. Löst sich sehr leicht in Wasser. Die wässrige Lösung liefert die schönsten Krystalle. STENHOUSE.

Fällt nicht Bleizucker, Bleiessig, Kupfersalze, ammoniakalisches salpetersaures Bleioxyd. STENHOUSE.

Löst sich wenig in kaltem *Weingeist*, nicht in Aether. STENHOUSE.

Nitroerythroglucin.

$$C^8N^4H^6O^{24} = C^8X^4H^6O^8.$$

STENHOUSE. *Phil. transact.* 1849, 399; *Ann. Pharm.* 70, 225; *Pharm. Centr.* 1849, 627.

Gepulvertes Erythroglucin in kleinen Antheilen in kalt erhaltene rauchende Salpetersäure getragen löst sich schnell unter starker Erhitzung; wird die Lösung mit einem der Salpetersäure gleichen Gewicht oder etwas mehr Vitriolöl vermischt, so bildet das Ganze nach $^1/_2$ Stunde einen Krystallbrei, dieser wird auf einem mit Asbest verstopften Trichter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Papier ausgepresst und die Krystallmasse aus heifsem Weingeist umkrystallisirt. Kann nicht dargestellt werden durch Auflösen von Erythromannit in Salpeterschwefelsäure und Zusatz von Wasser.

Grofse glänzende Krystallblätter. Schmilzt bei 61° und erstarrt wenige Grade darunter krystallisch.

			STENHOUSE.
8 C	48	15,89	16,62
4 N	56	18,54	17,83
6 H	6	1,99	2,48
24 O	192	63,58	63,07
$C^8N^4H^6O^{24}$	302	100,00	100,00

GERHARDTS Formel $C^{14}X^6H^{10}O^{12}$ verlangt 18,02 Proc. C.

Entzündet sich bei starker Hitze und verbrennt mit heller Flamme. Die stark getrockneten Krystalle mit Sand gemischt verpuffen heftig unter dem Hammer.

Katechin.

$$C^{14}H^6O^6 = C^{14}H^6O^4,O^2.$$

RUNGE. FECHNER'S *Repertorium der org. Chemie.* Tabelle zu S. 606.
FR. NEES V. ESENBECK. *Repert.* 27, 211, 33, 169, 43, 337, 45, 457; *Pharm. Centr.* 1830, 43. *Pharm. Centr.* 1831, 417.
DÖBEREINER. *Schw.* 61, 378; *Pharm. Centr.* 1831, 204.
WINCKLER. *Repert.* 59, 39; *Pharm. Centr.* 1837, 740.
BÜCHNER. *Pogg.* 39, 162.
PFAFF. *Mittheilungen* 1, 110.
DAHLSTRÖM. *Pogg.* 39, 163; BERZELIUS *Jahresber.* 14, 235; *Pharm. Centr.* 1836, 201.
SVANBERG. *Pogg.* 39, 169; *Pharm. Centr.* 1836, 884.

Wackenroder. *Ann. Pharm.* 31, 72; 37, 306; *Pharm. Centr.* 1839, 623; 1841, 401
Zwenger. *Ann. Pharm.* 37, 320; *Pharm. Centr.* 1841, 408.
R. Hagen. *Ann. Pharm.* 37, 326; *Pharm. Centr.* 1841, 414.
J. Thom. Cooper. *Phil. Mag. J.* 24, 500; *Pharm. Centr.* 1844, 159
Guibourt. *N. Ann. Chim.* 11, 360; 12, 186.
Delffs. *Jahrb. pr. Pharm.* 12, 164; *Pharm. Centr.* 1846, 604.

Katechugerbesalz. Katechusäure. Tanningensäure.

Vorkommen. Im *Katechu,* dem wässerigen Extract des Holzes von *Acacia catechu* (Bombay-Catechu) oder der Nüsse von *Arecca Catechu* und *guvaca* (*Catechu* von Colombo und Bengalen); im *Gambir,* dem Extract von *Nauclea Gambir Hunt;* im *Kino,* den Ausschwitzungen von *Pterocarpus erinaecus* u. a.

Bildung. Beim Stehen der wässerigen Lösung von Katechugerbesäure an der Luft. Delffs.

Darstellung. 1. Man erschöpft gepulvertes Katechu von Bengalen oder Gambir im Verdrängungstrichter mit Aether, verdampft die Lösung zur Trockne, vertheilt den körnigen Rückstand in Wasser, presst ihn im Leintuch aus, lässt den Rückstand mit der 7fachen Menge Wasser einmal aufkochen und filtrirt rasch in eine Flasche, welche, ganz damit angefüllt, verschlossen hingestellt wird; das nach einigen Tagen ausgeschiedene Katechin wird auf Leinen gesammelt, ausgepresst und getrocknet. Fr. Nees v. Esenbeck, Guibourt. — 2. Man macerirt 1 Th. zerriebenes Katechu 24 Stunden mit 3 Th. kaltem Wasser und kocht den bräunlich grauen Rückstand mit 8 Th. Wasser aus; das braune Filtrat scheidet in einigen Stunden viel körniges, bräunliches, unreines Katechin aus. Der Rückstand liefert bei wiederholtem Auskochen noch mehr und weniger gefärbtes; mit kaltem Wasser gewaschen ist es noch weifser und trocknet zur spröden perlglänzenden Masse ein, die in 6 Th. kochendem Wasser gelöst und mit gereinigter Thierkohle digerirt, sich aus dem Filtrat vollkommen weifs abscheidet und nach dem Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen im Vacuum über Vitriolöl weifs bleibt. Beim Trocknen an der Luft wird sie gelblich. — Wird alkalische Thierkohle, z. B. Blutlaugenkohle angewandt, so erhält man eine braune Lösung, die zwar durch etwas Salzsäure farblos wird, dann aber erst beim Verdunsten wenig krystallisches Katechin absetzt. — Büchners Angabe, dass Katechu von Bengalen mehr Katechin liefere, ist falsch. Wackenroder. — 3. Büchner macerirt 8 Th. feinzerriebenes Katechu von Bengalen oder von Bombay 8 Tage lang mit 32 Th. kaltem Wasser, lässt 4—5 Tage absitzen, decanthirt und wiederholt dies drei- bis viermal, doch immer mit der doppelten Wassermenge; der Rückstand wird in der 8fachen Menge kochenden Wassers gelöst und die Lösung, um eine färbende Substanz zu fällen, noch heifs allmälig mit Bleiessig versetzt, bis eine filtrirte Probe nur noch weingelb ist, dann sehr rasch filtrirt. Der beim Erkalten ausgeschiedene weifse körnige Niederschlag wird in kochendem Wasser gelöst, die Flüssigkeit durch Eiweifs geklärt, in eine verschliefsbare Flasche filtrirt und das freie ausgeschiedene Katechin nach dem Decanthiren mit Wasser bis zum Auflösen erwärmt, die Lösung langsam erkalten gelassen und das ausgeschiedene Katechin auf dem Filter gesammelt, aus-

gepresst und getrocknet. — So erhalten ist es noch nicht rein; es wird daher in warmem Wasser gelöst, vollkommen durch Bleizucker gefällt, die Bleiverbindung durch Hydrothion zersetzt und das Katechin aus dem Schwefelblei, (welches die Verunreinigung zurückhält) durch viel 90° heifses Wasser ausgezogen, das beim Erkalten krystallisirte Katechin möglichst schnell zwischen Fliefspapier ausgepresst und im Vacuum über Vitriolöl getrocknet. SVANBERG, HAGEN. — 4. Feingepulvertes Katechu wird auf einem Papierfilter durch Verdrängung mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis dieses ungefärbt durchläuft, rasch zwischen Papier getrocknet und so lange mit warmem Weingeist digerirt, als beim Trocknen des Rückstandes weifse Punkte der Säure erscheinen; der Weingeist wird bis zur Hälfte abdestillirt, der gebildete bräunliche Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat bei 40° zur Hälfte eingedampft und erkalten gelassen, das nach einigen Stunden auskrystallisirte graubraun gefärbte Katechin zwischen Papier getrocknet und in warmem Wasser gelöst. Die Lösung wird mit Bleiessig versetzt, bis sie farblos ist und das aufgelöste Bleisalz durch Hydrothion wieder entfernt, aufgekocht und filtrirt, wo das Katechin beim Erkalten farblos anschiefst. DAHLSTRÖM. WINCKLER entfernt das aufgelöste Bleisalz durch Zusatz von Glaubersalz und filtrirt die Flüssigkeit noch heifs vom schwefelsauren Bleioxyd. ZWENGER dampft die weingeistige Lösung auf $^1/_3$ ein (ohne zu destilliren, weil die Masse heftig stöfst), presst den beim Erkalten erhaltenen gelbbraunen Brei zwischen Leinwand aus, löst den Rückstand in kochendem Wasser, filtrirt, löst die beim Erkalten ausgeschiedene wenig gefärbte Säure wieder in kochendem Wasser, fällt die Lösung noch heifs mit Bleizucker aus und behandelt den Niederschlag wie SVANBERG (3.). —

5. Das aus einer wässerigen Lösung der Katechugerbsäure an der Luft abgeschiedene Katechin wird zwischen Papier gepresst und aus heifsem Wasser umkrystallisirt. DELFFS. — In einer Gerberei, wo ein vorzügliches rothes Katechu verwendet wurde, fand Ph. COOPER das Leder mit einem weifslichen Ueberzug bedeckt, welcher als Beweis der Vollendung der Gerbung galt; dieses mit kaltem Wasser gewaschen und in der 3fachen Menge kochenden Wassers gelöst und heifs filtrirt, schied Katechin aus.

Die Filter, durch welche eine Lösung des Katechin gehen soll, müssen mit Salzsäure gewaschen sein, da durch ihren Eisen- oder Alkaligehalt die Säure sich an der Luft färben würde.

Das erhaltene gewässerte Katechin wird beim Schmelzen wasserfrei.

Eigenschaften. Durchscheinende gelbliche spröde Masse, die mit wenig Wasser zu weifsem voluminösen Hydrat wird. ZWENGER.

			ZWENGER.	SVANBERG.
14 C	84	60,87	61,36	61,66
6 H	6	4,35	4,83	4,72
6 O	48	34,78	33,81	33,62
$C^{14}H^{6}O^{6}$	138	100,00	100,00	100,00

Isomer mit Salicylsäure und Oxybenzoesäure.

Zersetzungen. 1. Entwickelt, über den Schmelzpunct erhitzt, unter starkem Aufblähen eigenthümlich durchdringend, dem gebrannten Horn ähnlich riechende, entzündliche Dämpfe und lässt glänzende, schwer

verbrennliche Kohle. Bei der trocknen Destillation entweicht Kohlensäure und Kohlenoxyd, und es geht Wasser über, welches Brenz-Katechin und ein flüchtiges Oel hält. WACKENRODER, ZWENGER. — 2. Färbt sich in feuchtem Zustand an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff allmälig braun, besonders rasch in Berührung mit Alkalien und fällt dann Leimlösung. Die gesättigte farblose wässerige Lösung färbt sich an der Luft in einigen Stunden citrongelb. WACKENRODER. Erwärmt man an der Luft ein Gemenge von Katechin und Wasser, so erhält man eine dunkelrothe Flüssigkeit, die beim Verdampfen eine rothe, in Wasser leicht lösliche gallertähnliche Masse lässt, SVANBERG, welche Leim fällt, ESENBECK und nach GUIBOURT eine Uebergangsstufe zwischen Katechin und Rubinsäure halten soll. Mit Aetzkali oder Ammoniak der Luft ausgesetzt färbt sich Katechin unter Absorption von Sauerstoff zuerst rosenroth, dann hochroth, dunkelroth und zuletzt schwarz, indem Japonsäure entsteht; schneller findet diese Umwandlung beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali statt. Die Lösung des Katechins in kalten kohlensauren Alkalien färbt sich an der Luft roth unter Bildung von rubinsaurem Alkali, beim Erwärmen entsteht zugleich Japonsäure. SVANBERG, ZWENGER, COOPER. — 3. Löst sich in mäfsig starker Salpetersäure unter Entwicklung von salpetrigen Dämpfen allmälig zur gelben Flüssigkeit, welche Oxalsäure hält. ESENBECK, WACKENRODER, ZWENGER. — 4. Löst sich in Vitriolöl unter theilweiser Zersetzung mit gelbbrauner Farbe. ESENBECK, ZWENGER. Die Lösung wird beim Erwärmen purpurfarben und zuletzt schwarz. WACKENRODER. — 5. Die wässerige Lösung wird von Chlor anfangs weingelb gefärbt, dann unter Zersetzung entfärbt. WACKENRODER. — 6. Reducirt allmählig die Lösungen edler Metalle; sogleich beim Erwärmen.

Verbindungen. Mit Wasser. a. *Gewässertes Katechin. Darstellung* (s. VI., 304).

Eigenschaften. Weifse, leichte, schwach seidenglänzende blätterige Masse; krystallisirt aus heifs gesättigten Lösungen beim langsamen Erkalten in feinen, an den Enden zugespitzten, oft büschelförmig vereinigten Nadeln. Schmilzt bei gelindem Erhitzen; bei 217°, ZWENGER. Schmeckt rein adstringirend, hintennach süfslich, N. v. ESENBECK; geschmacklos, WACKENRODER; bitter, etwas adstringirend, ZWENGER; süfslich, BÜCHNER. Röthet schwach Lackmus, N. v. ESENBECK, DAHLSTRÖM, WACKENRODER. Verhält sich neutral gegen Lackmus, DÖBEREINER, ZWENGER. — Hält im Vacuum getrocknet 3 At. Wasser, im Vacuum über Vitriolöl getrocknet 2 At., bei 100° 1 At., welches beim Schmelzen entweicht.

		bei 100°	ZWENGER.	HAGEN.
14 C	84	57,14	58,64	56,85
7 H	7	4,76	5,06	5,20
7 O	56	38,10	36,30	37,95
$C^{14}H^6O^6 + aq.$	147	100,00	100,00	100,00

Der bei ZWENGER's Analyse des bei 100° getrockneten Katechins im Vergleich zum wasserfreien Katechin sich ergebende Ueberschuss an Wasserstoff und Sauerstoff steht in dem Verhältnifs wie 1 : 8,8. L.

		über Vitriolöl.	DELFFS.
14 C	84	53,85	54,23
8 H	8	5,13	5,43
8 O	64	41,32	40,34
$C^{14}H^6O^6 + 2 aq.$	156	100,00	100,00

		im Vacuum.	HAGEN.
14 C	84	50,91	50,90
9 H	9	5,45	5,58
9 O	72	43,64	43,52
$C^{14}H^6O^6 + 3aq.$	156	100,00	100,00

b. *Wässriges Katechin.* Das gewässerte Katechin löst sich in 16000 Th. Wasser von 5°, BÜCHNER, in 1133 Th. von 17°, WACKENRODER und in 3—4 Th. kochendem, BÜCHNER, WACKENRODER; die heifsgesättigte Lösung gesteht beim Erkalten durch Ausscheiden von Krystallnadeln. — Das trockene Katechin quillt mit 2 Maafs kaltem Wasser zum dicken Brei auf, welcher bei 80° eine klare Lösung bildet. WACKENRODER.

Das Katechin löst sich in verdünnter Schwefelsäure und erwärmter Salzsäure ohne Zersetzung. Es treibt die Kohlensäure nicht aus ihren Verbindungen aus.

Absorbirt in trockenem Zustande Ammoniakgas, verliert es aber beim Erwärmen oder im Vacuum völlig. SVANBERG, ZWENGER. Löst sich in wässrigem Ammoniak und Alkalien anfangs unzersetzt zur farblosen Flüssigkeit.

Erzeugt in Baryt- oder Kalkwasser und in essigsaurem Baryt oder Kalk keinen Niederschlag, selbst nicht auf Zusatz von Ammoniak. WACKENRODER, ZWENGER; gibt mit essigsaurem Baryt einen weifsen in Wasser unlöslichen Niederschlag, der sich an der Luft allmälig braun färbt. SVANBERG.

Gibt mit 2fach chromsaurem Kali einen gelbbraunen Niederschlag, der sich weder in Kali noch in Salzsäure löst, WACKENROER, in Salzsäure löslich ist, DELFFS.

Katechin-Bleioxyd. a. Wässriges Katechin gibt mit Bleiessig einen Niederschlag, welcher, mit Wasser gewaschen, schon beim Trocknen im Vacuum seine weifse Farbe verliert. HAGEN.

			HAGEN.
2 PbO	223,6	60,34	62,07
14 C	84	22,66	22,04
7 H	7	1,89	1,83
7 O	56	15,11	14,06
$C^{14}H^6O^6,2PbO + HO$	370,6	100,00	100,00

b. Wässriges Katechin gibt mit Bleizucker einen reichlichen weifsen Niederschlag, der später röthlich wird, ESENBECK, sich beim Auswaschen allmälig löst und an der Luft gelb wird, daher möglichst schnell ausgepresst und im Vacuum über Vitriolöl getrocknet wird. SVANBERG.

			SVANBERG.
PbO	111,8	44,75	45,16
$C^{14}H^6O^6$	138	55,25	
$C^{14}H^6O^6,PbO$	249,8	100,00	

Die schwache weingeistige Lösung gibt mit *Eisenvitriol* eine schöne grüne Flüssigkeit, ohne Fällung, ESENBECK, anfangs gar keine Einwirkung, später färbt sich die Flüssigkeit grün und setzt einen schwarzen Niederschlag ab, bei Zusatz von essigsaurem Natron färbt sich das farblose Gemisch sogleich violettblau und gibt einen blau-

schwarzen, in Essigsäure sehr leicht löslichen Niederschlag; die alkalische Katechinlösung fällt Eisenvitriol sogleich violettschwarz. Wackenroder, Zwenger. Gibt mit *Eisenoxydlösung* einen reichlichen grünen ins Braune übergehenden Niederschlag. Esenbeck; überschüssiges salzsaures Eisenoxyd wird sattgrün gefärbt, entfärbt sich dann aber sogleich und gibt einen braunen Niederschlag; bei einem Ueberschuss von Katechin wird das Gemisch intensiv grün, entfärbt sich dann unter Reduction des Oxyds und trübt sich zuweilen graugrün. Wackenroder, Zwenger. — Essigsaures *Kupferoxyd* bräunt sich mit Katechin, ohne Fällung; bei Zusatz von Ammoniak entsteht sogleich ein dunkelbrauner Niederschlag. Warme Katechinlösung gibt sogleich einen Niederschlag, der bald schwarz wird. Svanberg, Zwenger. Die alkalische Lösung färbt überschüssige Kupfervitriollösung schön grün; bei längerem Stehen entsteht ein zinnoberrother Niederschlag, bei vorwaltendem Katechin entsteht dieser sogleich. Wackenroder. — Gibt mit salpetersaurem *Quecksilberoxydul* einen reichlichen weifsen Niederschlag, welcher später unter Reduction grau wird, mit salpetersaurem *Quecksilberoxyd* einen schmutzig weifsen, später röthlich werdenden Niederschlag. Esenbeck. Der mit dem Oxydsalz erzeugte Niederschlag löst sich in Essigsäure; aus der Lösung fällt Salzsäure Calomel. In Sublimatlösung entsteht ein in Essigsäure oder Kochsalz löslicher Niederschlag. Wackenroder. Salpetersaures *Silberoxyd* wird durch Katechinlösung nicht gefällt, beim Erwärmen oder auf Zusatz von Ammoniak entsteht sogleich ein schwarzer, in Salpetersäure und Ammoniak unlöslicher Niederschlag. Svanberg. — *Chlorgold-* und Chlorgoldkaliumlösung gibt mit Katechin einen rothbraunen Niederschlag, der sich in viel Wasser mit gelber Farbe löst. Die heifse Lösung bewirkt Reduction des Goldes. Esenbeck, Svanberg. Chlorplatinnatrium gibt mit Katechusäure eine gelbe Flüssigkeit, welche beim Erwärmen langsam metallisches Platin abscheidet. Svanberg.

Das Katechin löst sich leicht in Weingeist und Aether; in 2—3 Th. kochendem Weingeist, in 120 Th. kaltem, in 7—8 Th. kochendem Aether, Büchner; in 5—6 Th. kaltem, in 2—3 Th. kochendem Weingeist, in 7—8 Th. kochendem Aether. Wackenroder. Löst sich in Essigsäure, nicht in Terpenthinöl.

Fällt nicht Leimlösung; nicht für sich, aber mit Salzsäure oder Essigsäure. Döbereiner. Fällt nicht die Pflanzenbasen.

Anhang zu Katechin.

Rubinsäure. $C^{18}H^{6}O^{10}$.

Svanberg. *Pogg.* 39, 171. *Pharm. Centr.* 1836. 888.

Bildung. Beim Einwirken der Luft auf eine Lösung von Katechin in wässrigen kohlensauren Alkalien.

Darstellung. Man löst Katechu in wässrigem kohlensauren Kali und lässt die Flüssigkeit an der Luft ohne alle Erwärmung verdunsten. Der Rückstand wird fein gepulvert, mit Wasser angerührt, nach kurzer Zeit filtrirt, vorsichtig durch Essigsäure das überschüssige kohlensaure Kali zersetzt, möglichst schnell von der etwa ausgefällten Rubinsäure filtrirt und das Filtrat mit Weingeist versetzt, wodurch das rubinsaure Kali ausgeschieden wird. Dieses

wird mit Weingeist gewaschen, in Wasser gelöst und durch Salzsäure zersetzt, der Niederschlag schnell mit Wasser gewaschen und im Vacuum über Vitriolöl und darauf im Trockenapparat getrocknet.

Verwandelt sich schon beim Waschen und Trocknen im Vacuum in Japonsäure.

Das rubinsaure Kali fällt Erd- und Metallsalze mit rother Farbe, der Niederschlag löst sich etwas beim Waschen mit Wasser.

Rubinsaures Silberoxyd.

			Svanberg.
18 C	108	35,88	36,04
5 H	5	1,99	2,12
Ag	108	35,88	35,47
10 O	80	26,55	26,37
$C^{18}H^{5}AgO^{10}$	301	100,00	100,00

Japonsäure. $C^{24}H^{8}O^{10}$.

Svanberg. *Pogg.* 39, 168. *Pharm. Centr.* 1836. 886.

Bildung. Beim Einwirken der Luft auf eine Lösung von Katechin in Kalilauge.

Darstellung. Die an der Luft schwarz gewordene Lösung des Katechins in Aetzkali wird mit Essigsäure übersättigt, fast zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Weingeist behandelt, welcher das essigsaure Kali löst und saures japonsaures Kali zurücklässt. Dieses wird mehrmals mit Weingeist gewaschen, in Wasser gelöst und mit einem geringen Ueberschuss von Salzsäure versetzt, wodurch die Japonsäure gefällt wird und nur wenig gelöst bleibt, um so mehr, je mehr die Salzsäure überschüssig ist.

Eigenschaften. Schwarz. Löst sich frisch bereitet in warmem Wasser und setzt sich dann in schwarzen Körnern ab. Die Lösung röthet Lackmus.

			Svanberg.
24 C	144	62,07	61,34
8 H	8	3,45	4,22
10 O	80	34,48	34,44
$C^{24}H^{8}O^{10}$	232	100,00	100,00

Das japonsaure Kali verwandelt sich beim Eintrocknen mit überschüssiger Essigsäure in ein saures Salz. Gibt mit salzsaurem Baryt, Kalk, Alaunerde, Süfserde und Yttererde voluminose, in kalter verdünnter Salpetersäure unlösliche Niederschläge, mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen tiefdunkelgrünen Niederschlag.

Japonsaures Silberoxyd. a. *saures.*

			Svanberg.
24 C	144	42,43	48,23
7 H	7	2,06	2,47
Ag	108	31,86	32,24
10 O	80	23,63	27,16
$C^{24}H^{7}AgO^{10}$	339	100,00	100,00

b. *Neutrales.* Durch Fällen von salpetersaurem Silberoxyd mit neutralem japonsauren Kali. Schwarzer Niederschlag, der nicht von Salzsäure, aber von Kali zersetzt wird.

			Svanberg.
$C^{24}H^{6}O^{10}$	230	51,57	—
2 Ag	216	48,43	48,22
$C^{24}H^{6}Ag^{2}O^{10}$	446	100,00	

Die Japonsäure löst sich nicht in Weingeist.

Gallussäure.

$$C^{14}H^{6}O^{10} = C^{14}H^{6}O^{4},O^{6} \text{ oder } C^{14}H^{6}O^{2},O^{8}.$$

SCHEELE (1785). Opusc. 2, 224.
RICHTER. Dessen *N. Gegenstände d. Chemie.* 1, 62; 11, 67.
TROMMSDORFF. *A. Tr.* 8, 105. — *N. Tr.* 2, 142.
DAVY. *J. of the roy. Inst. M.* 15, 273; *A. Gehl.* 1, 567.
BOUILLON LAGRANGE. *Ann. Chim.* 60, 156; *N. Gehl.* 3, 623.
DÖRFFURT, BERTHOLLET, PROUST, FERNANDEZ u. BOUILLON LAGRANGE. *A. Gehl.* 6, 220.
PFAFF. *N. Gehl.* 5, 327.
SERTÜRNER. *Schw.* 4, 410.
BERZELIUS. *Ann. Chim.* 303.
BRACONNOT. *Ann. Chim. phys.* 9, 181; *N. Tr.* 3, 2. 393.
CHEVREUL. *Mem. du Mus.* 1828. Cah. 11. 374.
BROOKE. *Phil. Ann.* 6, 119.
DÖBEREINER. *Schw.* 61, 380. *Pharm. Centr.* 1831. 204.
WACKENRODER. *N. Br. Arch.* 28, 14. — *J. pr. Chem.* 23, 209. — *Ann. Pharm.* 31, 73. — *Pharm. Centr.* 1841. 477; 1842, 3. — *J. pr. Chem.* 24, 33.
PELOUZE. *Ann. Chim. Phys.* 54, 337; *Pharm. Centr.* 1834, 336.
LIEBIG. *Ann. Pharm.* 10, 176, *Pharm. Centr.* 1834, 746. — *Ann. Pharm.* 26, 126 und 162; *Pharm. Centr.* 1838, 530.
ROBIQUET. *J. Pharm.* 22, 487; *J. pr. Chem.* 8, 125; *Repert.* 59, 56; *Pharm. Centr.* 1836, 634. — *Ann. Chim. Phys.* 64, 385 und 396; *Pharm. Centr.* 1837, 514.
HARFF. *N. Br. Arch.* 5, 291; *Pharm. Centr.* 1836, 324.
BLEY. *N. Br. Arch.* 26, 169; *Pharm. Centr.* 1841, 619.
LAROCQUE. *J. Pharm.* 27, 197; *J. pr. Chem.* 24, 34; *Ann. Pharm.* 39, 97; *Pharm. Centr.* 1841, 716.
BARRESWILL. *Compt. rend.* 17, 739; *J. pr. Chem.* 30, 379.
STENHOUSE. *Phil. Mag. J.* 22, 419 *Pharm. Centr.* 1843, 225.
Ph. BÜCHNER. *Ann. Pharm.* 53, 476 und 349.
WETHERILL. *N. J. Pharm.* 12, 107; *J. pr. Chem.* 42, 247; *Pharm. Centr.* 1847, 749.
A. STRECKER. *Ann. Pharm.* 90, 328; *J. pr. Chem.* 62, 434.
W KNOP. *Pharm. Centr.* 1854, 860; *Ann. Pharm.* 92; *Pharm. Centr.* 1855, 657, 737.

Galläpfelsäure, Acide gallique. — Zuerst 1777 von dem Dijoner Academisten untersucht, doch mit *Gerbsäure* verunreinigt. Von SCHEELE zuerst in beinahe reinem Zustande dargestellt.

Vorkommen. In den Galläpfeln SCHEELE, im *Sumach* und *Dibidivi* STENHOUSE; in der schleimigen Ausschwitzung des *Sumach* FERNANDEZ, in *Cytisus Hypocystis*, *Flores Arnicae*, *Semen Sabadillae*; *Radix Hellebori albi* u. *nigri*, *R. Colchici autumnalis*, *R. Ipepacuanhae* und *Cortex Angusturae spurius* (3. Aufl.); im grünen und braunen Thee, in den Eicheln von *Quercus aegylops* (nicht in der Eichenrinde, in Katechu und Kino), der Schale der Frucht von *Terminalia Chebula*, in *R. Bistortae*, der Frucht von *Anacardia bryofolia;* in *R. Senegae,* den Blättern von *Coriaria myrtifol.,* der Frucht von *Myrtus Pimenta* und *Bertolletia excelsa*, im Sandelholz, in *Lycopus europ.*, *Linum latifolium; Fol. Uvae ursi* KAWALIER; in *Rad. Plumbaginis europ.;* in den Akajunüssen, VICIRA DE MATTOS; der Granatwurzelrinde, A. LATOUR DE TRIE; im Mangosamen, AVEQUIN; in der Frucht von *Musa paradisiaca*, BOUSSINGAULT; der Rhabarberwurzel BRANDES; *Flores Arnicae*, *Radix Strychnos nux vomicae;* ausserdem vielleicht in den meisten adstringirenden Pflanzentheilen. HIGGINS, (*Schw.* 5, 46.)

Bildung. Aus Eichengerbsäure 1. beim Kochen mit Kalilauge oder verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, LIEBIG, unter gleichzeitiger

Bildung eines Kohlenhydrates, Liebig, von Krümelzucker Stass (*Ann. Pharm.* 30, 205), Strecker, $2C^{54}H^{22}O^{34} + 8HO = 6(C^{14}H^{6}O^{10} + C^{24}H^{24}O^{24})$; Vergl. Knop. *Pharm. Centr.* 1855, 748; 2. durch Gährung. (S. Eichengerbsäure.)

Darstellung. 1. Man verdampft einen wässrigen Galläpfelaufgufs zur Trockne und zieht den feingepulverten Rückstand mit absolutem Weingeist aus, filtrirt, zieht von dem gelblichen Filtrat den Weingeist gröfstentheils ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser und dampft zum Krystallisiren ab. Richter. — Man erhält auf diese Weise wenig Gallussäure, welche nach Pfaff auch Gerbstoff enthält. — Man vermischt Galläpfelaufgufs mit Essigsäure, um den gallussauren Kalk zu zersetzen und schüttelt mit Aether. Es bilden sich 3 Schichten, von denen die obere essigsaure Gallussäure hält und beim Verdunsten krystallisirt erhalten wird. Döbereiner.

2. Man fällt einen wässrigen Auszug des *Sumach* mit Leim, verdampft das Filtrat und zieht den Rückstand mit Weingeist aus, destillirt den Weingeist ab und zieht den Rückstand mit Aether aus; die ätherische Lösung gibt eine reichliche Krystallisation von Gallussäure, welche durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle farblos wird. Stenhouse. — Man fällt einen weingeistigen Galläpfelaufgufs durch Hausenblasenauflösung oder Eiweifs, digerirt $1/4$ Stunde, destillirt vom Filtrat den Weingeist ab, kocht die rückständige Flüssigkeit mit Kohlenstaub, filtrirt, klärt mit Eiweifs und dampft langsam ab, wo die Gallussäure aus einer braunen klebrigen Mutterlauge anschiefst. Dörffurt. — Die so erhaltene Säure ist nach Trommsdorff mit Extractivstoff verunreinigt. Barruel u. Thénard fällen Galläpfelaufgufs durch Eiweifs, filtriren, dampfen zur Trockne ab, nehmen den Rückstand in Wasser auf, filtriren, und lassen durch Abdampfen krystallisiren. — Die Ausbeute ist gering, weil, wie schon Berthollet (*A. Gehl.* 6, 226) zeigte, der Niederschlag durch Eiweifs auch Gallussäure enthält, während in der Flüssigkeit etwas Gallussäure bleibt, deren Krystallisation durch Beimischung von Eiweifs sehr erschwert wird. — Braconnot erhielt bei diesem Verfahren gar keine krystallisirte Säure, sondern einen unbeträchtlichen braunen Rückstand, welcher vorzüglich die Salze des in grofser Menge erforderlich gewesenen Eiweifses enthielt. — Gaultier de Glaubry (*Ann. Chim. Phys.* 10, 235) versichert, durch Fällen des Aufgufses mittelst Knochengallerte, Abdampfen der Flüssigkeit und Ausziehen des Rückstandes mit Weingeist viel Gallussäure erhalten zu haben. — Man fällt Galläpfelaufgufs durch kohlensaures Kali, wo Gerbstoff mit kohlensaurem Kali verbunden niederfällt, fällt das Filtrat durch essigsaures Bleioxyd und zersetzt den ausgewaschenen Niederschlag durch Schwefelsäure. Richter, Sertürner. — [Diese Methoden eignen sich zur Nachweisung, nicht zur Darstellung von Gallussäure. J. L.]

Davy kocht den Galläpfelaufgufs mit kohlensaurem Baryt, filtrirt die blaugrüne Lösung des gallussauren Baryts von der unauflöslichen Verbindung des Baryts mit Gerbsäure und Extractivstoff ab, schlägt den Baryt durch Schwefelsäure nieder, filtrirt, dampft ab, löst den Rückstand in Weingeist auf, wo Gummi zurückbleibt, und dampft wieder ab zum Krystallisiren. — Fiedler (*A. Tr.* 9, 1, 52) digerirt Galläpfelaufgufs mit Alaunerdehydrat, welches die Gerbsäure in sich nehmen, die Gallussäure in der abzudampfenden Flüssigkeit lassen soll. Allein nach Davy und Pfaff wird bei viel Alaunerde auch die Gallussäure abgeschieden, und bleibt etwa wegen nicht hinlänglicher Menge von Alaunerde ein Theil der Säure aufgelöst, so enthält dieser nach Davy Alaunerde. — Proust fällt Galläpfelaufgufs durch salzsaures Zinnoxydul, entfernt aus der filtrirten Flüssigkeit das Zinn durch Hydrothion und dampft ab. Hier erhält man nach Trommsdorff nur $1/256$ Säure, weil die freie Salzsäure zerstörend einwirkt, und weil auch wohl ein grofser Theil der Gallussäure mit dem Zinnoxydul niederfällt.

3. Man digerirt einen Tag lang reine, durch Schwefelsäure oder

Salzsäure gefällte Eichengerbsäure mit einem Gemisch von 1 Th. Vitriolöl oder concentrirter Salzsäure mit 8 Th. Wasser unter Ersetzung des verdampfenden Wassers und dampft bei gelinder Wärme zur Krystallisation ab. **Bei starker Säure und Kochen erhält man nur wenig und dunkelgefärbte Gallussäure.** Die Krystalle sind nur wenig gefärbt und lassen sich leicht reinigen. STENHOUSE. — LIEBIG fällt die Lösung von Eichengerbsäure mit Schwefelsäure, trägt den mit verdünnter Schwefelsäure gewaschenen und ausgepressten Niederschlag in ein kochendes Gemisch von 1 Th. Vitriolöl und 2 Th. Wasser so lange es sich vollständig löst und lässt einige Minuten kochen; beim Erkalten krystallisirt stark gefärbte Gallussäure, die einigemal umkrystallisirt und dann aus der kochenden wässrigen Lösung durch Bleizucker gefällt wird. Der ausgewaschene Niederschlag wird in Wasser vertheilt und durch Hydrothion zersetzt, wobei das Schwefelblei entfärbend wirkt. — WETHERILL kocht 50 Grm. trockne Gerbsäure mit 500 CC einer Mischung von Schwefelsäure, 1,84 spec. Gew. und mit dem 4fachen Volumen Wasser so lange, bis die Flüssigkeit beim Erkalten krystallisirt und erhielt so aus 100 Grm. Gerbsäure 84 Grm. Gallussäure.

4. Gerbsäure oder Galläpfelauszug wird in kochende überschüssige verdünnte Kalilauge getragen, 20 Secunden gekocht, die Lösung durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und einmal aufgekocht; nach dem Erkalten wird der erhaltene Krystallbrei von schwefelsaurem Kali und Gallussäure zwischen Papier ausgepresst und mit Weingeist ausgekocht, wo beim Erkalten die Gallussäure krystallisirt. LIEBIG. — Gröblich zerstofsene, vom feinsten Pulver befreite Galläpfel werden mit Wasser erschöpft, der Auszug zum Extract abgedampft und dieses in kleinen Mengen in kochende Natronlauge von 1,4 spec. Gew. getragen bis das Schäumen aufhört; die starkgefärbte Flüssigkeit wird nach einigem Erkalten mit Essigsäure übersättigt, der braune krystallische Niederschlag wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen, in kochendem gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und filtrirt. Die beim Erkalten ausgeschiedene Säure ist nach öfterem Umkrystallisiren nur noch braun gefärbt und lässt sich durch Blutlaugenkohle nicht entfärben, beim Auflösen in Weingeist aber bleibt ein brauner Rückstand und die Lösung liefert beim Verdunsten beinahe farblose Krystalle, die beim Umkrystallisiren rein werden. Man erhält aus 10 Pfd. Galläpfeln 12 Unzen reine Säure. BÜCHNER. LIEBIG und LINK lösen die durch Behandeln mit Kalilauge und Fällen mit Essigsäure erhaltene Gallussäure, um alles Kali zu entfernen, in Wasser, welches möglichst wenig Salzsäure hält und krystallisiren so lange um bis sie auf Platinblech ohne Rückstand verbrennt. So liefern 100 Th. Eichengerbsäure 56 bis 60 Th. Gallussäure.

5. Man digerirt 1 Th. Galläpfelpulver mit 3 Th. kaltem Wasser, filtrirt die Flüssigkeit, und setzt sie an einem warmen Orte in offenen Gefäfsen der Luft aus, wo sie sich mit einer öfters hinwegzunehmenden Schimmelhaut überzieht. Ist sie zur Hälfte abgedunstet, so giefst man sie vom krystallischen Bodensatze ab, und lässt sie aufs Neue schimmeln, u. s. f. Die, aus unreiner Gallussäure bestehenden, Bodensätze werden mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, dann in heifsem Wasser

aufgelöst, filtrirt und krystallisirt, SCHEELE; [gibt die reichste Ausbeute. J. L.] — TROMMSDORFF kocht den Bodensatz nebst dem Schimmel, statt mit Wasser, mit Weingeist aus, filtrirt, setzt Wasser zu, destillirt einen Theil des Weingeistes ab, wo beim Erkalten weiſse Säure und beim Abdampfen der Mutterlauge bräunliche erhalten wird, im Ganzen $^1/_7$ der Galläpfel betragend. — Nach BRACONNOT stellt man den Galläpfelaufguſs einige Monate in offenen Flaschen hin, hebt die Schimmelhaut ab, trennt die Krystalle durch Auspressen zwischen Leinwand von der Flüssigkeit, und dampft diese zur Syrupdicke ab, wo beim Erkalten noch etwas Gallussäure anschieſst. Auch das mit kochendem Wasser ausgezogene Galläpfelpulver liefert, in feuchtem Zustande zwei Monate sich selbst überlassen, und dann mit heiſsem Wasser ausgezogen, noch etwas Gallussäure. Man erhält so im Ganzen aus 20 Th. Galläpfel 5 Th. unreine Säure, welche durch Auflösen in kochendem Wasser, Behandeln mit gereinigter Thierkohle, Filtriren (wobei Ellagsäure auf dem Filter bleibt), Erkälten und weiteres Abdampfen und Erkälten der bleibenden Mutterlauge 4 Th. reine Säure liefert. — Auch kann man nach BRACONNOT ganze Galläpfel einen Sommermonat hindurch beständig mit Wasser befeuchten, wo sie aufschwellen, sich mit Schimmel bedecken und zu einem weiſslichen Brei zergehen; befreit man diesen durch Auspressen zwischen Leinwand von einer bräunlichen Flüssigkeit, so zieht kochendes Wasser ebenfalls Gallussäure heraus. Aehnlich kann man auch mit Galläpfelpulver verfahren. — BÜCHNER erhielt nach BRACONNOT's Verfahren ein gelbweiſses Pulver, welches mit heiſsem Wasser eine trübe Flüssigkeit lieferte, die trübe durch das Filter ging, sich aber in kochendem Weingeist bis auf eine wahrscheinlich aus Ellagsäure bestehenden Rückstand löste und daraus sich in reinen Krystallen ausschied, die von 10 Pfd. Galläpfel $1^1/_2$ Pfd. betrugen. Vergl. ferner MARTIU (*Pharm. Centr.* 1831, 324), Fr. MÜLLER (*N. Br. Arch.* 46, 152). WITTSTEIN (*Vierteljahrschr. pr. Pharm.* 2, 72) erhielt aus chinesischen Galläpfeln, die gepulvert mit Wasser befeuchtet 6 Wochen lang an der Luft in mäſsiger Wärme gestanden hatten, kaum 17 Proc. Gallussäure, nach Zusatz von $^1/_8$ gewöhnlicher Galläpfel oder von Bierhefe fast 50 Proc. — KENT (*Sill.* 24, 314) schüttelt gewöhnliche Tinte mit Aether, der decanthirte Aether liefert beim Abdestilliren viel Gallussäure. Die Tinte ist nachher so gut wie vorher. — BERZELIUS zersetzt das in der Tinte enthaltene gallussaure Eisen zuvor durch Salzsäure. — Die Darstellung aus den Akajunüssen nach VICIRA DE MATTOS s. *J. Pharm.* 17, 625; aus Mangosamen erhält man durch Ausziehen mit Wasser, Kochen (mit Eiweiſs und Eindampfen des Filtrats fast 10 Proc Gallussäure. AVEQUIN. *J. Pharm.* 17, 432.)

Um in Gallussäure Spuren von Eichengerbsäure aufzufinden, setzt WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 28, 54) schwefelsaures Chinin zu, welches dann eine Trübung erzeugt.

Eigenschaften. Krystallisirt aus der heiſsen wässerigen Lösung in feinen weiſsen seidenglänzenden Nadeln, BRACONNOT, in Säulen des 1- u. 1-gliedrigen Systems; Fig. 126. (oP . $'P$. $\infty'P$. $\infty P'$. $\infty\breve{P}\infty$.) spaltbar nach y, weniger deutlich nach u, $y:n = 95°$ $y:v = 125° 20'$, $u:v = 84°$ $v:z = 160°$ $y:\alpha - 116°$, $u:\alpha$ ungefähr 150°. BROOKE (*Phil. Ann.* 6, 119.) Vergl. WACKENRODER (*J. pr. Chem.* 23, 209). GUIBOURT (*Rev. scient.* 3, 36). Geruchlos, von herbem, schwach säuerlichen Geschmack. Röthet Lackmus. BLEY (*N. Br. Arch* 36, 169). Verliert bei 120° 9,45 Proc. Wasser (2 At.) PELOUZE.

		bei 120°	PELOUZE.	LIEBIG.	LIEBIG u. OTTO.	STENHOUSE. a	b	c
14 C	84	49,41	49,49	49,18	49,37	49,25	49,31	49,22
6 H	6	3,53	3,65	3,64	3,58	3,70	3,70	3,75
10 O	80	47,05	46,86	47,18	47,05	47,05	46,99	47,03
$C^{14}H^{6}O^{10}$	170	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die von PELOUZE und LIEBIG untersuchte Säure war nach 5 dargestellt; die von STENHOUSE a war aus Sumach nach 2, b aus Sumach nach 3, und c aus Dibidivi nach 2 erhalten.

Zersetzungen. Die trockne Säure entwickelt bei vorsichtigem Erhitzen auf 210 — 215° reines Kohlensäuregas, und es sublimirt Pyrogallsäure ohne irgend ein anderes Product,*) $C^{14}H^6O^{10} = C^{12}H^6O^6 + 2CO^2$; bei raschem Erhitzen auf 250° entweicht auch Kohlensäure, aber es sublimirt keine Pyrogallsäure, sondern es destillirt Wasser und in der Retorte bleibt Metagallsäure. $2\,C^{14}H^6O^{10} = C^{24}H^8O^8 + 2CO^2 + 4HO$. Pelouze. — Zwischen 225 und 236° schmilzt die Säure und kocht und liefert nach 3 Stunden eine schwärzliche glänzende, fast ganz in kaltem Wasser lösliche rothbraune Masse, welche Leimlösung fällt, aber nicht die Pflanzenbasen (*Gallhuminsäure* von Berzelius). Bei noch höherer Temperatur besteht der Rückstand gröfstentheils aus in Wasser unlöslicher, in Alkalien löslicher Metagallsäure. Die Zersetzung ist nicht so einfach, wie Pelouze angibt; in jeder Periode der Destillation entsteht etwas Wasser und Gallhuminsäure. Robiquet. (Vergl. Braconnot, Wackenroder.) [Mit 2 Th. grobem Bimsteinpulver gemischt und in einem Kohlensäurestrom erhitzt, erhält man die gröfste Ausbeute an Pyrogallussäure (34—36 Proc.) J. L.] Bei rascher Destillation erhält man aufser Pyrogallsäure noch ein anderes scharlach- oder braunrothes, krystallisch körniges Sublimat. Wackenroder. — 2. Verbrennt an der Luft, schwarze verbrennliche Kohle lassend. Scheele. — 3. Die wässrige Lösung bleibt bei abgehaltener Luft unverändert, bei Luftzutritt entsteht unter Zersetzung und Schimmelbildung eine schwarze moderartige Materie. Pelouze. — 4. Die Gallussäure bleibt in Berührung mit den Alkalien unverändert, sobald kein Sauerstoffgas hinzutritt; in letzterem Falle zersetzt sie sich, um so schneller und stärker, je mehr die Alkalien vorwalten, wahrscheinlich, sofern sie geringe Affinität gegen diese Säure haben, und ihre Bestandtheile disponiren, sich, unter Sauerstoffgasabsorption aus der Luft, in andere Stoffe, wie Moder, Kohlensäure und vielleicht auch in Essigsäure zu verwandeln, und die besonderen hierbei eintretenden Färbungen sind noch von einem (oder mehreren) andern, weiter nicht bekannten, färbenden Zersetzungsproduct abzuleiten. — Die Färbungen sind: bei wenig *Ammoniak:* gelb, bei viel: rothbraun; bei wenig *Kali:* nach einiger Zeit grün, bei viel: erst gelb, dann roth und braun; bei wenig *Baryt*wasser: rothgelb, bei viel: blau mit grünblauen Flocken; bei wenig *Strontian*wasser: blassgelb, bei viel: grünblau mit blauen Flocken; bei wenig *Kalk*wasser: rothgelb, bei viel: violetgrün mit ähnlichen Flocken. Gm. (4. Aufl. II. 164.) — Aetznatron verhält sich ebenso wie Aetzkali gegen wässrige Gallussäure; ähnlich, nur langsamer, wirkt auch kohlensaures Kali. Büchner. Vergl. auch Wackenroder (*N. pr. Arch.* 27, 257.) Bringt man zu ausgekochtem Kalkwasser über Quecksilber Scheele'sche Gallussäure, so entstehen weifse Flocken und bei mehr Säure eine blassrothe Auflösung; hinzugelassenes Sauerstoffgas wird reichlich absorbirt, unter Eintreten der grünblauen Färbung; leitet man hierauf Salzsäure hinzu, so entwickelt sich keine Kohlensäure (vielleicht wegen zu grofser Verdünnung) und es fallen hellblaue Flocken nieder. Gm. Nach Chevreul (*Dict. des Sc. nat.* 20, 530. u. *Mem. du Mus.* 1825, 374) wird das Sauerstoffgas um so rascher und reichlicher absorbirt, jemehr das Alkali vorwaltet; 0,2 Gramm Gallussäure mit wenig wässrigem Kali versetzt, verschlucken in 1/4 Stunde 7,5, in 15 Stunden 14,5 C. C. Sauerstoffgas, und erzeugen dabei 10 C. C. Meter, durch Salzsäure auszutreibendes kohlensaures Gas; 0,2 Gramm Säure, mit mehr Kali gemischt, absor-

*) stets unter Bildung von Wasser und Metagallussäure. J. L.

biren 19, bei weiterem Kalizusatz noch 14,5, und bei noch weiterem Zusatz noch mehr, zusammen 58 C. C. Meter Sauerstoffgas; ebenso verhält sich Baryt, in verschiedenen Mengen angewandt. Ist die wässrige Gallussäure durch wenig Alkali und Luft grün geworden, so färbt sie sich durch mehr Alkali nur dann roth, wenn sie noch mehr Sauerstoff absorbiren kann; also ist die grüne Materie von der rothen (die durch mehr Sauerstoff entsteht) verschieden. Barytwasser, mit Scheele'scher Säure neutralisirt, färbt sich durch Sauerstoffgas grün; fällt man hierauf den Baryt durch eine genau entsprechende Menge Schwefelsäure, so liefert das grüne Filtrat beim Abdampfen einen sehr sauren und sehr herben, Leim fällenden Rückstand, frei von Schwefelsäure, in Wasser, Weingeist und Aether löslich. Chevreul schliefst hieraus, es werde bei dieser Zersetzung der Gallussäure Gerbstoff erzeugt; dieser war aber ohne Zweifel bereits in seiner Gallussäure gebildet vorhanden. — Nach Döbereiner absorbiren 100 Th. Gallussäure 29 Th. Sauerstoffgas. (*Gilb.* 72, 203.) — Destillirt man das der Luft dargeboten gewesenes Gemisch von Gallussäure und Alkali mit verdünnter Schwefelsäure, so geht nach Bouillon Lagrange Essigsäure über. — 5. Gibt mit überschüssigem 2fach kohlensaurem Kalk an der Luft eine bläuliche Flüssigkeit, die zuletzt indigblau wird und erst nach längerer Zeit wenig grünblauen Bodensatz bildet. Beim Erhitzen von Gallussäure mit überschüssigem 2fach kohlensaurem Kalk fällt kohlensaurer Kalk nieder, die anfangs farblose Flüssigkeit wird während des Erkaltens schön dunkelblau und gibt denn auf Zusatz von Weingeist oder Aetherweingeist schwarzblaue Flocken. Die indigblaue Lösung wird durch Säuren schön amethystroth, aber beim Neutralisiren mit Kalk wieder blau. — Das so erhaltene Zersetzungsproduct der Gallussäure nennt Wackenroder *Gallerythrosäure*, Berzelius *Blaugallussäure*. Es entsteht auch wenn gallussaurer Baryt an der Luft blau wird. —

6. Wird durch *Chlor* zerstört. *Proust.* Chlorwasser gibt mit wässriger Gallussäure eine anfangs hellgelbe, dann braungelbe Flüssigkeit, die bald unter völliger Zersetzung farblos wird. Wackenroder. — Gallussaures Kali wird von *Brom* heftig angegriffen und liefert ein bräunliches Harz. Cahours (*N. Ann. Chim. Phys.* 19, 507.) — 7. *Salpetersäure* gibt bei Erwärmen mit Gallussäure Oxalsäure. — 8. Wird von *Iodsäure* sehr rasch oxydirt. Millon. — 9. Wässrige Gallussäure wird mit 2fach chromsaurem Kali sogleich braun und scheidet allmälig braune in Salzsäure unlösliche Flocken aus. —

10. Bei raschem Erhitzen mit *Vitriolöl* sublimirt Pyrogallsäure mit wenig einer gelbrothen in Wasser unlöslichen Materie. Vorsichtig auf 140° erhitzt wird ein Gemisch von 1 Th. Gallussäure in 5 Th. Vitriolöl erst gelbbraun, dann rosenroth, zuletzt dunkelweinroth und hält nun Ellagsäure und Rufigallussäure. Braconnot, Robiquet.

11. Wird Gallussäure mit einer Lösung von 2 Th. Chlorcalcium in 5 Th. Wasser eingekocht, so entweicht fortwährend Kohlensäure; wenn die Flüssigkeit 120 bis 122° zeigt, scheidet sich ein reichlicher gelbweifser, aus kleinen polyedrischen Krystallen bestehender Niederschlag aus. Dieser Niederschlag wird mit Salzsäure und dann mit Weingeist gewaschen, zwischen Papier gepresst und bei 25 bis 30° getrocknet, schmeckt nach Chlorcalcium, hinterher nach Gallussäure, röthet feuchtes Lackmuspapier, färbt feuchtes Papier an dem Berührungspunct dauerhaft schwarz. Verliert bei 30° getrocknet bis 130° kein Wasser. Mit Wasser werden die Krystalle undurchsichtig, theilen ihm Chlorcalcium und wenig Gallussäure mit und liefern einen Brei, welcher auf dem Filter gesammelt sich wie unveränderte Gallussäure verhält.

Die Krystalle geben bei vorsichtigem Erhitzen zuerst eine herbe, viel Salzsäure haltende Flüssigkeit, dann rosenrothe Dämpfe, welche sich zu einer durchsichtigen Flüssigkeit verdichten, welche Wasser, Salzsäure und eine sehr vergängliche rothe Materie hält, die Baumwolle roth oder nach dem Tränken mit basischen Beizen violett färbt. Der Rückstand hält Kohle und gibt an Wasser Chlorcalcium-Kalk ab. — Bei der trocknen Destillation geht Pyrogallussäure über. Robiquet. — Wird Galläpfeldecoct mit Chlorcalcium gefällt und das Filtrat mehrere Monate an die Luft gestellt, so wird es braunschwarz und setzt ein Pulver ab, auf welchem sich glänzende der Boraxsäure ähnliche Schuppen ansammeln, die sich an der Luft nicht verändern, sich in Wasser und Weingeist leicht lösen, beim Erhitzen schmelzen, dann braunschwarz werden, sich mit brenzlichem Geruch aufblähen und entflammen, beim Erhitzen mit Vitriolöl Salzsäure entwickeln, in Wasser gelöst, auf Zusatz von Salzsäure ein weifses Pulver fallen lassen, welches sich wie Ellagsäure verhält und mit Eisenvitriol einen gelbweifsen Niederschlag gibt. Hünefeldt (*J. pr. Chem.* 7, 232).

12. Gallussäure reducirt die Eisenoxydsalze und bildet mit dem so erzeugten Eisenoxyduloxyd eine schwarzblaue Verbindung. Chevreul (*Pogg.* 17, 174). Mischt man weingeistige Gallussäure mit weingeistiger Lösung von trockenem, schwefelsaurem Eisenoxyd und erwärmt auf 60—70°, so erfolgt schöne blaue Färbung und Ausscheidung von schwefelsaurem Eisenoxydul und von harzartigen Tropfen, die beim Erkalten erstarren. Persoz, (*Compt. rend.* 17, 1064). Büchner. Gallussäure oder gallussaures Alkali gibt mit überschüssigem salzsaurem Eisenoxyd anfangs einen blauschwarzen Niederschlag, der sich sogleich wieder unter Zersetzung der Gallussäure mit grünlicher Farbe löst; bei überschüssiger Gallussäure verschwindet der Niederschlag ebenfalls, indem alles Anderthalb-Chloreisen reducirt wird. Wackenroder. Tröpfelt man langsam Gallussäure in überschüssiges schwefelsaures Eisenoxyd, so entsteht keine, oder nur vorübergehend eine blaue Färbung; in Eisenoxydlösung, welche mit Chlor versetzt ist, bringt auch überschüssige Gallussäure keine blaue Färbung hervor. Fügt man zu überschüssiger Gallussäure Eisenoxydsalz und fällt das Gemisch mit Bleizucker, so entsteht ein blauer Niederschlag, welcher sich in Kleesäure unter Entfärbung auflöst; diese Lösung enhält Eisenoxyd und Oxydul. Durch essigsaures Natron wird die blaue Farbe wieder hergestellt. Barreswill. (*Compt. rend.* 17, 739). — In mit rothem Blutlaugensalz versetztem salzsauren Eisenoxyd erzeugt die geringste Menge Gallussäure Berliner Blau. Wackenroder. (*N. Br. Arch.* 27, 269). — Salzsaures Eisenoxyd mit essigsaurem Natron vermischt oder essigsaures Eisenoxyd geben mit der geringsten Menge Gallussäure einen blauschwarzen in grofsem Ueberschuss von Essigsäure löslichen Niederschlag; die Flüssigkeit bleibt blauschwarz und durchsichtig. — Ueberschüssiges gallussaures Alkali gibt mit salzsaurem Eisenoxyd eine blauschwarze Flüssigkeit, worin durch Kochsalz oder essigsaures Natron ein Niederschlag entsteht, der sich in Kali mit braunrother Farbe löst. — Oxydfreie Eisenvitriollösung wird durch Gallussäure anfangs nicht gefärbt, an der Luft wird die Mischung allmälig lasurblau, nach 12 Stunden scheidet sich ein schwarzblauer Niederschlag aus, während die Flüssigkeit die blaue Farbe behält. Ist der Vitriollösung etwas ätzendes oder kohlensaures Alkali oder 2fach kohlensaurer Kalk beigemischt, so wird sie durch Gallussäure sogleich lasurblau und gibt später einen in Essigsäure löslichen Niederschlag. — Eisenvitriollösung mit essigsaurem Natron gemischt wird durch Gallussäure sogleich lasurblau und nach einiger Zeit scheidet sich ein blauer Niederschlag aus. Wackenroder. (*Ann. Pharm.* 31, 77).

13. Essigsaures *Kupferoxyd* gibt mit Gallussäure einen reichlichen rothbraunen Niederschlag, der sich farblos in Salzsäure löst und mit Kali eine braungelbe Lösung gibt, welche scharlachrothes Oxydul abscheidet. Aehnlich verhält sich Kupfervitriol. Wackenroder.

14. Gallussäure reducirt allmälig die Lösung der edlen Metalle.

15. Eine Lösung von 2 bis 5 Theilen Gallussäure in 80 Th. Wasser wird beim Vermischen mit einem Ueberschuss eines Gemisches

von starkem Ammoniak mit schwefligsaurem Ammoniak schön roth; die Färbung verschwindet, besonders beim Erwärmen sehr schnell, kehrt aber beim Erkalten von der Oberfläche aus wieder. Wird das Erwärmen in offenen Gefäfsen öfter wiederholt unter Zusatz von neuem Ammoniaksalz und endlich die Flüssigkeit bei ungefähr 30° in dünnen Schichten verdunsten gelassen, so wird alle Gallussäure zersetzt und man erhält aufser schwefligsaurem Ammoniak nur amidartige Verbindungen der Kohlensäure und Spuren von Schwefelsäure. — Werden Lösungen, welche 1 bis 2 Th. Gallussäure auf 8 Th. Wasser enthalten ebenso behandelt, mit der Vorsicht, dass sie sich möglichst wenig färben, so erhält man nach 2 bis 3 Wochen braune Krystalle, welche beim Umkrystallisiren farblos werden und zweifach gallussaure Hydrylamin ($= 2C^{14}H^{6}O^{10},NH^{5},HO$) (Vergl. Gallaminsäure) Gallussäure sein sollen. W. Knop (*Pharm. Centr.* 1855, 739.)

Verbindungen. Die Gallussäure löst sich in 100 Th. kaltem und in 3 Th. kochendem Wasser. Braconnot.

Die Gallussäure treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus. — Die *gallussauren Salze*, *Gallates*, zerfallen, da die Gallussäure 3basisch ist*) in *drittelsaure* (neutrale) $C^{14}H^{3}M^{3}O^{10}$, *halbsaure* $C^{14}H^{4}M^{2}O^{10}$ und in *einfachsaure* $C^{14}H^{5}MO^{10}$. Ausser diesen bildet die Gallussäure noch Salze, in welchen auf 42 At. C, 7, 8 oder 10 At. der Basen enthalten sind. — Sie sind in trockenem Zustande luftbeständig, in Berührung mit alkalischer Flüssigkeit absorbiren sie Sauerstoff aus der Luft und färben sich braun oder schwarz. Bei Gegenwart von freier Säure findet diese Zersetzung nicht statt.

Nur die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich.

Gallussaures Ammoniak. a. *Saures.* 1. Man sättigt entwässerte Gallussäure mit trokenem Ammoniakgas und lässt das überschüssige Ammoniak im Vacuum verdunsten. Robiquet.

2. Man leitet in eine gesättigte Lösung von Gallussäure in absolutem Weingeist Ammoniakgas bis beinahe zur Sättigung, wäscht das ausgeschiedene Salz mit absolutem Weingeist und löst es in möglichst wenig kochendem Wasser, woraus es beim Erkalten krystallisirt. Büchner.

Nach 1. weifses Pulver mit schwachem Stich ins Graugelbe. Liebig. Krystallisirt aus der wässrigen Lösung mit Krystallwasser. Robiquet. Nach 2 feine 6seitige Säulen. Die Lösung reagirt stark sauer. — Verliert nichts beim Erhitzen auf 100°. Büchner.

	nach 1.		Liebig u. Otto.		krystallisirt		Büchner.
14 C	84	44,92	46,16	14 C	84	40,97	40,95
N	14	7,49		N	14	6,85	
9 H	9	4,81	4,82	11 H	11	5,36	5,38
10 O	80	42,78		12 O	96	40,97	
$C^{14}H^{5}(NH^{4})O^{10}$	187	100,00		$C^{14}H^{5}(NH^{4})O^{10}+2Aq.$	205	100,00	

*) Nach Band IV S. 171 ist die Gallussäure als 2basische Säure unter die Verbindungen gewiesen, welche zu dem Stammkern $C^{14}H^{10}$ gehören. Nach Streckers zahlreichen Analysen des Bleisalzes a (VI, 321) erscheint sie als 3basisch $= C^{14}H^{6}O^{2},O^{8}$ und müsste daher in die Saleureihe eingeschaltet werden. L.

Wird mit wässrigem Ammoniak an der Luft allmälig roth, zuletzt braun. Kann daher nicht durch Sättigen von gewässerter oder wässriger Gallussäure mit Ammoniak dargestellt werden. ROBIQUET. — Hält der bei Bereitung 2 angewandte Weingeist etwas Wasser, so wird die mit Ammoniak gesättigte Flüssigkeit an der Luft wie eine wässrige Lösung zersetzt. BÜCHNER.

Gallussaures Kali. 1. Beim Vermischen von weingeistiger Gallussäure mit weingeistigem Kali entsteht sogleich ein weifser Niederschlag, der sich anfangs in der Flüssigkeit wieder löst. Fügt man so lange Kali zu bis sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit grüne Adern zeigen, die beim Umrühren nicht wieder verschwinden, so scheiden sich zarte weifse Flocken aus; diese werden durch Waschen mit Weingeist von der überschüssigen Gallussäure befreit und in gelinder Wärme getrocknet. Bei dem geringsten Ueberschusse von Kali färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün und das erhaltene farblose Salz wird bald dunkelgrün und schmierig. — Kann nicht bei Anwendung wässriger Lösung erhalten werden.

2. Man bringt in kochende Kalilauge von 1,30 spec. Gewicht so lange Eichengerbsäure in kleinen Theilen, als noch heftiges Aufschäumen erfolgt und übersättigt nach einigem Kochen mit Essigsäure; das beim Erhalten auskrystallisirte gallussaure Kali wird mit wenig Wasser gewaschen, wiederholt mit Weingeist ausgekocht und durch Umkrystallisiren unter Anwendung von Thierkohle beinahe farblos erhalten. BÜCHNER.

Weifses krystallisches, nach dem Zerreiben zartes, lockeres Pulver, nach 2 schwach bräunlich. Erhält bei langem Liegen an der Luft einen grünlichen Ueberzug ohne wesentliche Zersetzung. Verliert bei 100° kein Wasser. — Löst sich sehr leicht in Wasser mit schwach brauner Farbe; die Lösung reagirt stark sauer und scheidet, wenn sie concentrirt ist, auf Zusatz von Weingeist das Salz in schwach bräunlichen Nadeln aus. BÜCHNER.

			BÜCHNER. nach 1.	BÜCHNER. nach 2.
2 KO	94,4	15,61	15,29	15,46
42 C	252	41,69	41,65	42,08
18 H	18	2,78	3,24	3,18
30 O	240	39,72	39,82	39,28
$2C^{14}H^5KO^{10}+C^{14}H^6O^{10}+2aq.$	604,4	100,00	100,00	100,00

Gallussaures Natron. Wie das Kalisalz nach 1 dargestellt. — Weifses körniges Krystallpulver. In Wasser leicht löslich; die heifs gesättigte Lösung gibt beim Erkalten nadelförmige Blättchen. Verliert bei 100° 22,03 Proc. Wasser (6 At.). Verhält sich mit wässrigen Alkalien wie das Kalisalz. BÜCHNER.

			BÜCHNER.
NaO	31	16,14	16,10
14 C	84	43,75	43,13
5 H	5	2,60	2,90
9 O	72	37,51	37,87
$C^{14}H^5NaO^{10}$	192	100,00	100,00

Gallussaurer Baryt. Freie Gallussäure und gallussaures Natron fällen die Barytsalze nicht. Mit nicht überschüssigem Barytwasser oder mit ammoniakalischem salzsaurem Baryt gibt Gallussäure einen

reichlichen weifsen Niederschlag, der an der Luft schnell blau wird. — Trägt man in kochende concentrirte wässrige Gallussäure so lange frisch gefällten kohlensauren Baryt, als dabei Aufbrausen erfolgt, verdünnt das Gemenge mit viel Wasser und kocht, so scheidet das blafsgelbe Filtrat beim Verdampfen feine Nadeln aus, die sich vermehren bis fast alles Wasser verdampft ist. (Beim Erkalten der heifs von den Krystallen getrennten Flüssigkeit scheiden sich keine Krystalle aus; beim freiwilligen Verdunsten findet nur Efflorescenz statt.) Die Krystalle werden von der Mutterlauge befreit, mit Weingeist gewaschen und rasch getrocknet. — Feine Nadeln, die dem hexagonalen System anzugehören scheinen. Weifs, mit bräunlichem Stich an der Oberfläche. Verliert bei 100° kein Wasser, wird aber schwer löslich in Wasser. Löst sich nicht in Weingeist.

			BÜCHNER.
BaO	76,6	28,95	28,85
14 C	84	31,75	31,69
8 H	8	3,02	3,32
12 O	96	36,28	36,14
$C^{14}BaH^5O^{10}+3aq$	264,6	100,00	100,00

Gallussaurer Strontian. Gallussäure verhält sich gegen Strontiansalze wie gegen die Barytsalze. Der gallussaure Strontian wird auf dieselbe Weise wie das Barytsalz dargestellt, doch muss man fast bis zur Trockne eindampfen. Weifse Krystalle. Löst sich noch leichter in Wasser als das Barytsalz. Die wässrige Lösung röthet Lackmus. Verliert bei 100° kein Wasser, wird aber schwer löslich in Wasser, die Lösung ist violett. Unlöslich in Weingeist. BÜCHNER.

			BÜCHNER.
Sr O	52	20,88	20,79
14 C	84	33.73	33,51
9 H	9	3,62	3,71
13 O	104	41,71	42,19
$C^{14}H^5SrO^{10}+4aq.$	249	100 ,00	100,00

Gallussaurer Kalk. Gallussaure Alkalien geben mit Chlorcalcium einen geringen blaugrünen Niederschlag. (Vergl. VI, 315.) Ein krystallisirtes Salz erhält man durch Behandeln von wässriger Gallussäure mit kohlensaurem Kalk wie bei der Darstellung der Baryt- und Strontiansalze, doch wird nach der Sättigung mit kohlensaurem Kalk kein Wasser zugefügt. — Dünne blassgelbe aus zusammenhängenden Nadeln bestehende Kruste. Verliert nichts bei 100°, wird aber schwer in Wasser löslich. Aus der wässrigen Lösung fällt Weingeist weifse Flocken, die an der Luft blaugrün werden.

			BÜCHNER.
Ca O	28	12,97	13,09
14 C	84	38,89	38,62
8 H	8	3,70	3,79
12 O	96	44,44	44,50
$C^{14}H^5CaO^{10}+3aq.$	216	100,00	100,00

Gallussaure Bittererde. a. *Basisch.* Gebrannte *Magnesia* entzieht der wässrigen Lösung von Gallussäure alle Säuren, so dass Eisenoxydlösung kaum noch Spuren davon anzeigt.

b. *Drittel.* Man trägt mit Wasser angerührte Bittererde in kochende Gallussäurelösung, bis die Flüssigkeit nur noch ganz schwach sauer reagirt. Bei mehr Bittererde als zum Neutralisiren nöthig ist, wird die Flüssigkeit grün gefärbt; man muss alsdann abgiefsen und mit etwas Gallussäurelösung kochen, wobei die grüne Farbe wieder verschwindet. Die filtrirte Flüssigkeit wird abgedampft, und der Rückstand durch Weingeist von überschüssiger Säure befreit. Gelblich oder bräunlichweifs, schwer, schlüpfrig anzufühlen. BÜCHNER.

			BÜCHNER.
3 MgO	60	23,35	23,83
14 C	84	32,68	32,20
9 H	9	3,50	3,48
13 O	104	40,47	40,49
$C^{14}H^{3}Mg^{3}O^{10} + 6$ aq.	257	100,00	100,00

c. Man trägt in kochende Gallussäurelösung nur so lange Bittererde, als die Flüssigkeit noch stark sauer reagirt. BÜCHNER.

8 MgO	160	22,03	21,90
42 C	252	34,71	34,71
26 H	26	3,58	3,61
38 O	288	39,78	39,78
$2(C^{14}H^{3}Mg^{3}O^{10}) + C^{14}H^{4}Mg^{2}O^{10} + 16$aq.	726	100,00	100,00

d. Trägt man in kochende Gallussäurelösung frisch bereitete kohlensaure Bittererde, so löst sich diese anfangs auf, bei weiterem Zusatz trübt sich die Flüssigkeit und scheidet ein schweres kaum krystallisches Pulver aus. Trägt man so lange kohlensaure Bittererde in kleinen Antheilen ein, als noch Aufbrausen erfolgt, giefst die Flüssigkeit ab und kocht den Niederschlag mit wässriger Gallussäure aus, so ist er nach dem Auspressen und Trocknen gelbweifs und löst sich in Salzsäure ohne Kohlensäure zu entwickeln. BÜCHNER.

			BÜCHNER.
7 MgO	140	20,49	19,61
42 C	252	36,89	35,10
25 H	25	3,66	3,65
37 O	266	38,94	41,64
$C^{14}H^{3}Mg^{3}O^{10} + 2(C^{14}H^{4}Mg^{2}O^{10}) + 14$ aq.	683	100,00	100,00

e. *Halb.* — 1. Man kocht gelinde concentrirte essigsaure Bittererde mit concentrirter wässriger Gallussäure, wobei Essigsäure entweicht und um so mehr weifser Niederschlag entsteht, je gröfser der Ueberschuss von Gallussäure ist. Der Niederschlag wird mit heifsem Wasser gewaschen und getrocket. — 2. Trägt man in kochende wässrige Gallussäure kohlensaure Bittererde, so dass die Flüssigkeit stark sauer bleibt, filtrirt, dampft rasch zur Trockne und entfernt die überschüssige Säure durch Auskochen mit Weingeist, so bleibt wenig weifses Pulver zurück, welches 17,63 Proc. MgO, 33,46 C und 3,61 H hält und nach BÜCHNER halbsaures Salz mit 6 At. Wasser sein soll, welches aber 16,26 Proc. Mg und 4,07 H verlangt. Weifses, sehr feines, leichtes Pulver.

		nach 1.	BÜCHNER.
2 MgO	40	17,54	17,96
14 C	84	36,84	36,33
8 H	8	3,51	3,46
12 O	96	42,11	42,25
$C^{14}H^{4}Mg^{2}O^{10} + 4$aq.	228	100,00	100,00

Gallussäure fällt salzsaures *Ceroxydul* bei Zusatz von wenig Alkali als braune, immer dunkler werdende, in überschüssigem Alkali mit grünlich-dunkelbrauner Farbe löslichen Masse. BERZELIUS. Sie fällt die *Yttererde-* und *Süfserde*salze.

Gallussaure Alaunerde. Trägt man in kochende wässrige Gallussäure frisch gefälltes Alaunerdehydrat, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, so hält die Flüssigkeit nur noch Spuren von Säure; das Hydrat verändert hierbei sein Ansehen nicht. — Alaunlösung wird durch Gallussäure nicht gefällt, aufser bei Zusatz von essigsaurem Natron und Erwärmen, der Niederschlag ist aber durch ein basisches Alaunerde-Salz verunreinigt. — Essigsaure Alaunerde mit Gallussäure auf 40°—45° erwärmt, gibt einen voluminösen Niederschlag und in der Flüssigkeit bleibt, wenn genug Gallussäure angewendet war, keine Alaunerde. Der Niederschlag bildet nach dem Trocknen ein weifses voluminöses Pulver, das bei anhaltendem Erbitzen auf 160°—200° keine merkliche Gewichtsabnahme zeigt und 29,48 Proc. $Al^{2}O^{3}$, 29,95 C und 3,31 H hält, entsprechend der Formel $5(C^{14}H^{6}O^{10})8Al^{2}O^{3} + 16HO$. BÜCHNER.

Beim Kochen von schwefelsaurem *Chromoxyd* oder Chromalaun mit gallussaurem Alkali entsteht kein Niederschlag; wird Chromoxyd in kochende wässrige Gallussäure eingetragen, so entsteht keine Verbindung. BÜCHNER.

Concentrirte Lösungen von Gallussäure und essigsaurem *Manganoxydul* geben beim Erwärmen sogleich weifse, schwere Metallkörner, die sich beim Auswaschen bräunlich färben und in trockenem Zustande nicht farblos erhalten werden können. BÜCHNER.

			BÜCHNER.
7 MnO	249,2	31,34	31,28
42 C	252	31,69	31,45
22 H	22	2,76	2,86
34 O	272	34,21	34,41
$C^{14}H^{3}Mn^{3}O^{10} + 2(C^{14}H^{4}Mn^{2}O^{10}) + 11$ aq.	795,2	100,00	100,00

Gallussaures Antimonoxyd. Brechweinstein gibt mit Gallussäure oder gallussaurem Alkali einen weifsen wenig krystallischen Niederschlag; der durch freie Gallussäure erhaltene ist, gewaschen und getrocknet luftbeständig, nicht in Wasser löslich und hält 43,21 Proc. $Sb^{2}O^{3}$, 29,64 C und 1,92 H; ist also $5(C^{14}H^{6}O^{10})4Sb^{2}O^{3} - 6HO$. BÜCHNER. Gibt bei Abschluss der Luft geglüht eine schwarze pyrophorische Masse. BÖTTGER Beitr. 2, 41.

Gallussaures Wismuthoxyd. Eine Lösung von *Magisterium bism.* in viel Essigsäure mit wenig Salpetersäure gibt mit überschüssiger Gallussäure einen gelblichen Niederschlag, welcher bei 90° getrocknet 51,42 Proc. Wismuthoxyd hält (die Formel $C^{14}H^{5}O^{9},BiO^{3} + 7$aq. verlangt 51,41 Proc.) BLEY.

Gallussaures Zinkoxyd. Man mischt gallussaures Alkali mit einer Zinkoxydsalzlösung oder bringt freie Gallussäure in überschüssiges essigsaures Zinkoxyd, wäscht den weifsen voluminösen nach einiger Zeit mehr krystallisch gewordenen Niederschlag und trocknet bei 100°. Blassgrau. In Wasser und Weingeist unlöslich. BÜCHNER.

			BÜCHNER.
4 ZnO	162	51,59	50,74
14 C	84	26,75	26,25
4 H	4	1,27	1,24
8 O	64	20,39	21,77
$C^{14}H^{4}Zn^{2}O^{10},2ZnO$	314	100,00	100,00

Wässrige Gallussäure mit frisch gefälltem Zinkoxydhydrat digerirt, löst nur wenig; die gelbgrüne Flüssigkeit gibt beim Erkalten weifse

seidenglänzende Nadeln eines Zinksalzes. Die Mutterlauge hält freie Gallussäure. BLEY.

Gallussaures Zinnoxydul. Wird zu salzsaurem Zinnoxydul so lange Ammoniak gefügt, bis ein bleibender Niederschlag eintritt und die Flüssigkeit mit nicht überschüssiger Gallussäure versetzt, so entsteht ein weifser fein krystallischer Niederschlag, welcher nach dem Trocknen ein weifses, leichtes, in Wasser unlösliches Pulver bildet. (Entsteht nicht in saurer Lösung). BÜCHNER.

			BÜCHNER.
4 SnO	268	63,81	62,10
14 C	84	20,00	19,80
4 H	4	0,95	1,25
8 O	64	15,24	16,85
$C^{14}H^{4}Sn^{2}O^{10},2SnO$	420	100,00	100,00

BLEY erhielt beim Vermischen von salzsaurem Zinnoxydul mit gallussaurem Natron einen 55,51 Proc. SnO haltenden Niederschlag.

Gallussaures Bleioxyd. a. *Basisch.* Man tropft wässrige Gallussäure in überschüssige kochende Bleizuckerlösung; der anfangs weifse flockige Niederschlag wird beim Kochen hellgelb und krystallisch. Man wäscht durch Decanthation und trocknet bei 120°. LIEBIG, BÜCHNER, STRECKER.

			LIEBIG.	BÜCHNER.	STRECKER.
4 PbO	447,2	75,74	76,09	76,45	76,03
14 C	84	14,25	14,62	14,12	14,39
3 H	3	0,51	0,53	0,50	0,43
7 O	56	9,50	9,16	8,93	9,15
$C^{14}H^{3}Pb^{3}O^{10},PbO$	590,2	100,00	100,00	100,00	100,00

Ist nach LIEBIG $C^{14}H^{2}Pb^{4}O^{10}$, welches 76,90 Proc. Bleioxyd verlangt.

b. *Halb.* Man fügt Bleizucker zu überschüssiger warmer wässriger Gallussäure. Der Niederschlag verwandelt sich in der Flüssigkeit allmälig in ein graues glänzendes Krystallpulver. LIEBIG, BÜCHNER. Verliert zwischen 100 und 160° 1 At. Wasser. LIEBIG, BÜCHNER. Löst sich in frischem Zustand leicht in starker Essigsäure. BÜCHNER. Verglimmt bei Berührung mit brennenden Körpern wie Zunder, liefert nach dem Verkohlen Pyrophor. BÖTTGER.

			LIEBIG.	BÜCHNER.
2 PbO	223,6	58,13	57,96	57,75
14 C	84	21,84	21,66	21,82
5 H	5	1,30	1,70	1,47
9 O	72	18,73		18,96
$C^{14}H^{4}Pb^{2}O^{10}$ + aq.	384,6	100,00	100,00	100,00

Gallussaures Eisen. (Vergl. VI, 315). Die Verbindung von Gallussäure mit Eisenoxyduloxyd erhält man von der schönsten blauen Farbe, wenn man Gallussäure zu einem Gemisch von 3 At. Oxydulsalz mit 2 At. Oxydsalz fügt. Das darin enthaltene Oxyd ist also $3FeO,2Fe^{2}O^{3}$, gewöhnlichem Berliner Blau entsprechend. BARRESWILL. (*Compt. rend.* 17, 739).

Gallussäure gibt mit essigsaurem *Kupferoxyd* einen fleischrothen, in überschüssiger Gallussäure löslichen Niederschlag, der sich in kohlensaurem Kali mit grasgrüner Farbe löst. Fr. MÜLLER. (*N. Br. Arch.* 38, 129). Nach BLEY hält der braunrothe Niederschlag, welcher in essigsaurem Kupferoxyd bei überschüssiger Gallussäure entsteht 47,50 Proc. CuO, bei überschüssigem Kupfersalz 50,95 Proc. CuO. — (Vergl. VI, 316.)

Gallussaures Kobaltoxydul. a. *Ueberbasisch.* Kobaltoxydul nimmt aus der wässrigen Lösung die Säure auf. b. *Basisch.* Man fügt zu kochender Gallussäure nur so viel Kobaltoxydulhydrat, dass die Flüssigkeit noch deutlich sauer bleibt. Nach dem Trocknen dunkelblauroth. Luftbeständig. BÜCHNER.

			BÜCHNER.
10 CoO	376	41,59	41,61
42 C	252	27,88	27,99
20 H	20	2,21	2,24
32 O	256	28,32	28,16
$3(C^{14}H^3Co^3O^{10}, CoO + 11aq.$	904	100,00	100,00

c. *Halb.* Wird wässriges essigsaures Kobaltoxydul mit überschüssiger Gallussäure im Wasserbade eingedampft, so scheidet sich ein leichtes karmoisinrothes Pulver aus, welches sich in dem Verhältnifs vermehrt als Essigsäure verdampft. Dieses wird mit Wasser gewaschen und über Vitriolöl getrocknet. Färbt sich bei 100° getrocknet immer dunkler und verliert fortwährend an Gewicht. BÜCHNER. (Vergl. BLEY.)

			BÜCHNER.
2 CoO	75,2	26,74	
14 C	84	29,87	29,69
10 H	10	3,56	3,51
14 O	112	39,83	
$C^{14}H^4Co^2O^{10} + 6aq.$	2,812	100,00	

Gallussaures Nickeloxydul. a. *Basisch.* Wird Nickeloxydulhydrat oder kohlensaures Nickeloxydul in kochende wässrige Gallussäure getragen, so entstehen, je nachdem die Flüssigkeit mehr oder weniger sauer bleibt, verschiedene basische Verbindungen. Wenn die Flüssigkeit noch stark sauer ist, so erhält man ein dunkelgrünes, schweres, fett anzufühlendes Pulver. BÜCHNER. (Vergl. BLEY.)

			BÜCHNER.
8 NiO	300,8	34,08	33,65
42 C	252	28,54	27,93
26 H	26	2,94	3,04
38 O	304	34,44	35,38
$2(C^{14}H^3Ni^3O^{10}) + C^{14}H^4Ni^2O^{10} + 16aq.$	882,8	100,00	100,00

b. 1. Das saure Filtrat von a gibt nach dem Abdampfen zur Trockne und Ausziehen der freien Gallussäure durch Weingeist ein braungrünes grobes Pulver. 2. Essigsaures Nickeloxydul scheidet beim Kochen mit überschüssiger Gallussäure ein hellgrünes luftbeständiges Pulver ab. BÜCHNER.

Gallussaures Quecksilberoxydul. a. Quecksilberoxydul bildet mit heifser wässriger Gallussäure ein weifses schweres Pulver. HARFF.

b. Salpetersaures Quecksilberoxydul gibt mit Gallussäure oder gallussaurem Kali einen weifsen Niederschlag, der beim Auswaschen und Trocknen gelblich wird. Löst sich in starker Salpetersäure, wird beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt. HARFF.

		HARFF.
7 Hg^2O	74,06	73,76
3 $C^{14}H^6O^{10}$	25,84	
$2(C^{14}H^3Hg^6O^{10}) + C^{14}H^5Hg^2O^{10} + 7HO$	100,00	

Gallussaures Quecksilberoxyd. Durch Mischen von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Gallussäure oder gallussaurem Kali. Anfangs rothes, nach dem Waschen und Trocknen rostfarbenes Pulver. Löslich in Salpetersäure und Salzsäure.

			HARFF.
8 HgO	864	61,38	60,72
3 $C^{14}H^6O^{10}$	510	38,62	
4 Ho	36		
$2(C^{14}H^3Hg^3O^{10}) + C^{14}H^4Hg^2O^{10} + 12aq.$	1410		

Gallussaures Quecksilberoxydul-Ammoniak. Gallussaures Quecksilberoxydul gibt mit Ammoniak ein schwarzes unlösliches Pulver. welches 87,71 Proc. Quecksilberoxydul hält. HARFF.

Gallussaures Quecksilberoxyd-Ammoniak. Dunkelgraues Pulver, welches 73,98 Quecksilberoxyd hält. HARFF.

Gallussäure fällt nicht salpetersaures Silberoxyd.

Die Gallussäure löst sich leicht in *Weingeist*, wenig in *Aether*.

Sie fällt nicht den Thierleim. — Durch ein Gemisch von Gallussäure und Gummi wird der Thierleim gefällt, PELLETIER, der Niederschlag ist weniger zusammenhängend, als der durch Gerbstoff erzeugte. MULDER.

Sie fällt nicht die Pflanzenbasen.

Anhang zu Gallussäure.

Rufigallussäure $C^{14}H^4O^8$.

ROBIQUET (1836). *L'institut* 1836, *No.* 161. — *J. Pharm.* 22, 483. — *Ann. Pharm.* 19, 204. — *J. pr. Chem.* 8, 122. — *Pharm. Centr.* 1836, 634.

Wird ein Gemisch von 1 Th. Gallussäure und 5 Th. Vitriolöl, vorsichtig allmälig auf 140° erhitzt und die weinroth gewordene, etwas zähe Flüssigkeit (vergl. VI., 314) nach dem Erkalten in Wasser gegossen, so scheiden sich leichte Flocken von Ellagsäure und ein schwerer braunrother körniger Niederschlag aus. Dieser wird durch Schlämmen von den leichteren Flocken getrennt, und mit Wasser alle Schwefelsäure ausgewaschen. Beträgt fast $^2/_3$ der angewendeten Gallussäure.

Kleine glänzende kermesrothe Krystalle. Verliert bei 120° 10,5 Proc. Wasser und besteht alsdann aus $C^{14}H^4O^8$ (also Gallussäure — 2 At. Wasser).

Fängt bei 120° an sich zu schwärzen und zersetzt sich in stärkerer Hitze, indem sie verkohlt und sich mit kleinen zinnoberrothen Krystallen bedeckt. Wird von Kali an der Luft nicht zersetzt.

Löst sich in 3333 Th. kochendem Wasser. Löst sich in Kalilauge, indem deren alkalischer Geschmack verschwindet; die Lösung scheidet nach längerer Zeit gefärbte, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle aus, die rufigallussaures Kali zu sein scheinen. Ertheilt einem mit Alaun oder Eisensalzen gebeizten Zeuge dieselben Nüancen wie Krapp. Die Färbung widersteht der Seife, nicht dem Chlor.

Tannomelansäure.

PHIL. BÜCHNER (1845). *Ann. Pharm.* 53, 371.

Man trägt in kochende Kalilauge von 1,27 spec. Gewicht Eichengerbsäure bis kein Aufschäumen mehr erfolgt, lässt unter Ersetzen des Wassers noch so lange kochen, bis eine mit Essigsäure übersättigte Probe beim Erkalten klar bleibt und keine Krystalle von Gallussäure mehr absetzt, und versetzt dann die Flüssigkeit mit überschüssiger Essigsäure, wobei viel Kohlensäure entweicht. Der durch Abdampfen im Wasserbade erhaltene trockene Rückstand wird durch Behandeln mit Weingeist von essigsaurem Kali und etwa unzersetzt gebliebener

Gallussäure befreit, in Wasser gelöst, mit Essigsäure zersetzt und durch überschüssigen Bleizucker gefällt, wobei ein schwarzbrauner Niederschlag entsteht, der nach dem Trocknen ein feines Pulver bildet.

			BÜCHNER.
5 PbO	559	60,64	59,99
36 C	216	23,42	22,86
11 H	11	1,19	1,34
17 O	136	14,75	14,81
$3C^{12}H^3PbO^6,2(PbO,HO)$	922	100,00	100,00

Die Berechnung ist nach GERHARDT (*Tr.* 3, 876) angenommen; BÜCHNER gibt die Formel $C^{14}H^4O^7,2PbO$.

Chelidonsäure.

$$C^{14}H^4O^{12} = C^{14}H^4O^6,O^6.$$

PROBST (1838). *Ann. Pharm.* 29, 116. — *Pharm. Centr.* 1839, 209.
LERCH. *Ann. Pharm.* 57, 273. — *J. pr. Chem.* 38, 180, 191. — *Pharm. Centr.* 1846, 449.
HUTSTEIN. *N. Br. Arch.* 65, 23.

Vorkommen. In allen Theilen von *Chelidonium majus* in geringer Menge neben Aepfelsäure und einer andern Säure, vielleicht Fumarsäure; am meisten in der Blüthezeit. LERCH.

Darstellung. 1. Man zieht das frische oder getrocknete Kraut oder die Wurzel von *Chelidonium majus* mit warmem, kohlensaures Natron haltenden Wasser aus, übersättigt die geklärte Flüssigkeit (oder auch den frisch ausgepressten Saft) mit Salpetersäure und fällt mit salpetersaurem Bleioxyd, einen Ueberschuss vermeidend, behandelt den mit Wasser gewaschenen Niederschlag wiederholt mit sehr verdünnter Salpetersäure um das beigemengte Bleisalz einer andern Säure zu lösen, zersetzt ihn durch Hydrothion-Natron und lässt die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei und Thierkohle aufkochen, während man das überschüssige Schwefelnatrium durch eine Säure zersetzt. Das Filtrat wird etwas eingedampft und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so lange sich Chelidonsäure ausscheidet; das Filtrat scheidet nach dem Abdampfen noch mehr aus. PROBST. — 2. LERCH lässt den ausgepressten Saft des Krautes durch Kochen coaguliren und fällt das mit Salpetersäure angesäuerte Filtrat durch nicht überschüssiges salpetersaures Bleioxyd. (Bei zu wenig Salpetersäure scheiden sich grofse gelbe Flocken aus, die sich schlecht absetzen, bei zu viel entsteht kein Niederschlag.) HUTSTEIN nimmt auf 2 Pfd. Saft 1 Drachme Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. Der Niederschlag, welcher Farbstoff und ein Kalksalz enthält, die durch Auswaschen mit verdünnter Salpetersäure nur mit Verlust entfernt werden können, wird in Wasser vertheilt, durch mehrtägiges Einleiten von Hydrothion zersetzt, die Flüssigkeit mit Kreide neutralisirt und bis zu Bildung einer Krystallhaut eingedampft, wo sich beim Erkalten das meiste Kalksalz fast rein in seideglänzenden Nadeln ausscheidet. Aus dem Kalksalz wird die reine Säure entweder durch wiederholtes Krystallisiren aus verdünnter Salpetersäure erhalten, besser zersetzt man es durch kohlensaures Ammoniak und versetzt 1 Th. kalt gesättigte Lösung des Ammoniaksalzes mit 2 Th. mäfsig verdünnter Salzsäure, wo das Gemisch zum Krystallbrei gesteht, der durch Waschen mit

Wasser von Salzsäure befreit und aus Wasser umkrystallisirt wird. Vergl. Hutstein.

Die so erhaltene gewässerte Säure gibt bei 100° oder über Vitriolöl die trockne Säure.

Eigenschaften. Farblos. Schmeckt stark sauer. Lerch.

		bei 100°	Lerch.
14 C	84	45,65	45,40
4 H	4	2,17	2,36
12 O	96	52,18	52,24
$C^{14}H^{4}O^{12}$	184	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Die bei 100° getrocknete Säure verliert bei 150° 2,0 Proc. Wasser ($^1/_2$ Atom). [Ist der Gewichtsverlust nur Wasser und der Rückstand noch Chelidonsäure? L.] Bei weiterem Erhitzen bis auf 210° findet kein Verlust statt, dann aber ein bedeutender, nicht bestimmbarer; bei 220° bis 225° tritt Zersetzung ein, indem der Rückstand weich wird, sich schwärzt und Kohlensäure entwickelt. Die schwarze Masse gibt an Wasser eine Säure ab, die in harten gelblichen Krusten krystallisirt. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt die Chelidonsäure mit schwacher Verpuffung. — 2. Wird von starker Salpetersäure fast gar nicht angegriffen, von mäfsig verdünnter, ohne bedeutende Reaction unter Entwicklung von Stickoxyd und Kohlensäure in eine andere Säure verwandelt, ohne dass Oxalsäure zu entstehen scheint. — 3. Löst sich in kaltem Vitriolöl ohne Zersetzung; beim Erwärmen färbt sich die Lösung unter Entwicklung von Gasblasen gelblich und beim Kochen schön purpurroth, bei langem Kochen unter Entwicklung von schwefliger Säure mifsfarbig. — 4. Beim Kochen des Kalisalzes mit Kalilauge entsteht Oxalsäure. Lerch.

Verbindungen. Mit Wasser. a. *Gewässerte Chelidonsäure.* Bei allmäligem Verdampfen der wässrigen Chelidonsäure krystallisiren lange seideglänzende Nadeln, welche bei 100° oder über Vitriolöl 12,70 Proc. Wasser (3 At.) verlieren; beim raschen Abkühlen der kochenden Lösung scheiden sich kleine verfilzte Nadeln aus, welche die ganze Flüssigkeit gestehen machen und bei 100° oder über Vitriolöl 8,92 Proc. Wasser (2 At.) verlieren. Lerch. Die krystallisirte Chelidonsäure verwittert schon an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur. Probst. Lerch.

b. *Wässrige Chelidonsäure.* Die Säure löst sich wenig in kaltem, viel reichlicher in heifsem Wasser, so dass die Lösung beim Erkalten erstarrt. Lerch. Löst sich in 166 Th. Wasser von 6° und in 26 Th. kochendem. Probst.

Die Säure löst sich in Salzsäure und Schwefelsäure reichlicher als in Wasser. Lerch.

Chelidonsaure Salze. Chelidonates. Die Chelidonsäure ist eine starke Säure; sie löst Zink und Eisen unter Wasserzersetzung und treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen. Die chelidonsauren Salze zerfallen in *einfachsaure* $C^{14}H^{3}MO^{12}$, *halbsaure* $C^{14}H^{2}M^{2}O^{12}$ (neutrale), (vergl. IV., 171) *drittelsaure* oder *basische* $C^{14}HM^{3}O^{12},HO$ oder $C^{14}H^{2}M^{2}O^{12},MO$ und *saure* $C^{14}H^{3}MO^{12} + C^{14}H^{4}O^{12}$.

Die *halbsauren* Salze entstehen, wenn die Säure mit einem Metalloxyd oder einem kohlensauren Salze neutralisirt wird; durch ätzende

oder kohlensaure Alkalien entstehen hierbei leicht drittelsaure Salze. Die meisten halbsauren Salze sind in Wasser löslich und krystallisirbar; sie enthalten mehrere Atome Krystallwasser, welche erst bei 150° oder darüber entweichen, nur das Ammoniak- und Silbersalz sind bei 100° wasserfrei. Sie sind, wenn die Base ungefärbt ist, farblos. Sie reagiren nicht auf Lackmus. — Die *einfachsauren* Salze entstehen, wenn die halbsauren Salze mit ungefähr $\frac{1}{3}$ freier Chelidonsäure oder einer verdünnten Mineralsäure erwärmt werden. Bei einem Ueberschuss von Säure entstehen saure Salze. Die einfachsauren Salze werden durch wiederholtes Umkrystallisiren in saure und halbsaure Salze zerlegt. — Die *drittelsauren* Salze entstehen beim Behandeln der halbsauren Salze mit einem ätzenden oder kohlensauren Alkali. Sie sind, wenn die Base ungefärbt ist, schön citrongelb; die löslichen färben das Wasser sehr intensiv. Sie enthalten gröfstentheils mehrere Atome Krystallwasser, welche bei 100° nicht entweichen. Sie reagiren nicht auf Lackmus. Sie werden bei längerer Berührung mit Wasser zersetzt, die der Alkalien ziehen Kohlensäure aus der Luft an und liefern halbchelidonsaures und kohlensaures Salz. — Die drittelsauren Salze haben Veranlassung gegeben, die Chelidonsäure als 3basisch zu betrachten. (Vgl. Gerh., Tr. 3, 758) [wohl mit Recht, wenn auch kein Salz bekannt ist, welchem die Formel $C^{14}HM^{3}O^{12}$ mit Sicherheit zukäme. L.] Nach Berzelius, welcher eine hypothetisch trockene Chelidonsäure = $C^{14}H^{3}O^{11}$ annimmt, wird bei Behandeln der halbchelidonsauren Salze mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien eine neue Säure, die *Chelidinsäure*, gebildet, welche im hypothetisch trockenen Zustande = $C^{14}H^{2}O^{10}$ ist, und sich wieder in Chelidonsäure verwandelt, sobald das dritte mit ihr vereinigte Atom Base Gelegenheit findet, sich mit einer andern Säure, selbst der schwachen Kohlensäure zu vereinigen. (*Lehrb.* 5, 293.)

Die *sauren* Salze krystallisiren aus der Lösung der halbsauren Salze in heifser Salzsäure in feinen Nadeln oder Schuppen, die ihr Krystallwasser bei 100° nicht verlieren. Sie röthen Lackmus, lassen sich umkrystallisiren, verlieren aber durch wiederholtes Behandeln mit Salzsäure die Base.

Chelidonsaures Ammoniak. Halb. Man fällt die kochende verdünnte Lösung des halbsauren Kalksalzes mit kohlensaurem Ammoniak; das abgedampfte Filtrat gibt beim Erkalten schneeweifse seideglänzende Nadeln. Beim freiwilligen Verdunsten gesteht die Lösung zuletzt zur durchsichtigen Masse, welche auf ein Filter gebracht, nach Ablaufen der Mutterlauge das Salz in langen haarförmigen Krystallen liefert, die einem Knäuel der feinsten silberweifsen Haare gleichen. — Verwittert an der Luft und verliert bei 100° 14,23 Proc. Wasser (4 At.) und gleicht dann ganz dem schwefelsauren Chinin. Lerch.

		bei 100°	Lerch.
14 C	84	38,53	38,37
2 N	28	12,85	
10 H	10	4,58	4,72
12 O	96	44,04	
$C^{14}H^{2}(NH^{4})^{2}O^{12}$	218	100,00	

Verliert an der Luft und bei 100° kein Ammoniak. Schmilzt beim Erhitzen über 160°, wird bräunlich und entwickelt kohlensaures Ammoniak; der Rückstand hält eine andere Säure. Wird durch wieder-

holtes Eindampfen der Lösung und Wiederauflösen des Rückstandes in saures Salz verwandelt. Gibt mit kohlensaurem oder Aetzammoniak kein drittelsaures Salz. LERCH.

Chelidonsaures Kali. a. *Drittel.* 1. Die concentrirte Lösung des halbsauren Salzes wird durch Kali gelb und erstarrt zur Krystallmasse. — 2. Wird zu der weingeistigen Lösung des Salzes b. weingeistiges Kali gefügt, so trübt sich das gelbe Gemisch und setzt bernsteingelbe Krystalle des drittelsauren Salzes ab, die bei öfterem Auswaschen mit warmem Weingeist zur weichen bernsteingelben Masse zusammen backen, die, in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst, beim Erkalten Krystalle liefert.

Dunkelgelb, verwittert an der Luft, reagirt nicht auf Lackmus. Zieht an der Luft Kohlensäure an, wird feucht und reagirt dann alkalisch. LERCH.

b. *Halb.* Durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Kali erhalten; krystallisirt in kleinen flockenartig vereinigten Nadeln, löst sich leicht in Wasser. PROBST.

Chelidonsaures Natron. a. *Drittel.* Verhält sich dem Kalisalz ähnlich.

b. *Halb.* 1. Man neutralisirt die wässrige Säure mit kohlensaurem Natron. — 2. Man fällt die verdünnte Lösung des Kalksalzes durch kohlensaures Natron, einen Ueberschuss vermeidend, welcher durch gelbe Färbung der Flüssigkeit erkannt wird. — Feine seideglänzende Nadeln, die leicht an der Luft verwittern. Verliert bei 100° 15,5 Proc. Wasser (5 At.), bei 150°—160° noch weitere 5,65 (2 At.). LERCH. Löst sich, bei 100° getrocknet, in 15,5 Th. Wasser von 15° und viel reichlicher in heifsem. PROBST.

		bei 150°	LERCH.
2 NaO	62	26,16	26,79
14 C	84	35,44	35,38
3 H	3	1,27	1,35
11 O	88	37,13	36,28
$C^{14}H^2Na^2O^{12}$ + Aq.	237	100,00	100,00

c. *Einfach.* Man versetzt die wässrige Lösung von a. mit etwa $^1/_3$ Chelidonsäure, bringt das Gemisch zum Kochen und reinigt die beim Erkalten entstandenen feine Nadeln durch Umkrystallisiren. LERCH.

		bei 100°	LERCH.
NaO	31	12,81	12,66
14 C	84	34,71	34,37
7 H	7	2,89	3,16
15 O	120	49,59	49,81
$C^{14}H^3NaO^{12}$ + 4Aq.	242	100,00	100,00

d. *Zweifach.* (s. VI., 326). Feine Nadeln oder Schuppen.

		bei 100°	LERCH.
NaO	31	7,13	7,16
$C^{28}H^{12}O^{28}$	404	92,87	
$C^{14}H^3NaO^{12}$ + $C^{14}H^4O^{12}$ + 5Aq.	435	100,00	

Chelidonsaurer Baryt. a. *Drittel.* Man versetzt die wässrige Lösung des Salzes b. mit Ammoniak, erwärmt das gelbe Gemisch, fällt mit Chlorbarium und wäscht den citrongelben Niederschlag sogleich rasch mit Wasser. — Citrongelbes Pulver. Verliert sein Krystallwasser nicht bei 100°. Zieht Kohlensäure aus der Luft an. In Wasser wenig löslich, unlöslich in Weingeist. LERCH.

		bei 100°	LERCH.
3 BaO	229,8	52,13	51,80
14 C	84	19,06	18,88
7 H	7	1,58	1,72
15 O	120	27,23	27,60
$C^{14}H^2Ba^2O^{12}$,BaO + 5Aq.	440,8	100,00	100,00

b. *Halb.* 1. Man neutralisirt die wässrige Säure mit kohlensaurem Baryt. — 2. Besser fügt man zu wässriger Säure so lange Barytwasser bis das Salz sich ausscheidet. — 3. Durch doppelte Zersetzung des Kalksalzes mit einem Barytsalz. — Durchsichtige harte Krystallkörner. Die Lösung reagirt nicht auf Lackmus. Verliert bei 100° kein Wasser. Löst sich sehr wenig in kaltem oder heifsem Wasser. LERCH.

		bei 100°.	LERCH.
2 BaO	153,2	45,43	45,15
14 C	84	24,91	24,71
4 H	4	1,19	1,25
12 O	96	28,47	28,89
$C^{14}H^2Ba^2O^{12}$ + 2Aq.	337,2	100,00	100,00

Chelidonsaurer Strontian. Durch Auflösen von kohlensaurem Strontian in der heifsen wässrigen Säure; krystallisirt beim Erkalten in zarten Nadeln, die nach dem Trocknen wollig verfilzt erscheinen. Löst sich, bei 200° getrocknet, in 240 Th. Wasser von 16°. PROBST.

Zweifach. Feine Nadeln oder Schuppen.

		bei 100°	LERCH.
BaO	76,6	15,94	16,26
$C^{28}H^{12}O^{28}$	404	84,06	
$C^{14}H^3BaO^{12}$+$C^{14}H^4O^{12}$+5Aq.	480,6	100,00	

Chelidonsaurer Kalk. a. *Drittel.* 1. Entsteht aus b. beim Kochen mit Ammoniak fast ohne Aenderung der Form. — 2. Wird die Auflösung von b. mit Kalkwasser vermischt, so findet in der Kälte keine Einwirkung statt, beim Kochen aber färbt sich die Flüssigkeit gelb, die alkalische Reaction des Kalkwassers verschwindet und es scheidet sich ein gelber Niederschlag aus; man versetzt so lange mit Kalkwasser, bis die Flüssigkeit alkalisch bleibt. Eine Beimischung von etwas kohlensaurem Kalk ist nicht zu vermeiden. — 3. Wie das Kalksalz dargestellt. — Gelbes zart anzufühlendes amorphes Pulver. Löst sich wenig in Wasser, nicht in Weingeist. LERCH.

		bei 100°	LERCH.
3 CaO	84	28,47	28,88
14 C	84	28,47	28,84
7 H	7	2,37	2,75
15 O	120	40,69	39,53
$C^{14}H^2Ca^2O^{12}$,CaO + 5Aq.	295	100,00	100,00

b. *Halb.* Findet sich im Kraut von *Chelidonium majus.* *Darstellung* s. VI., 324. Weifse seideglänzende Nadeln. Verliert erst bei 150° 5 At. Wasser, das sechste erst bei 200°, zusammen 18,62 Procent (6 At.). Löst sich wenig in kaltem, reichlich in kochendem Wasser, daraus beim Erkalten gröfstentheils anschiesend; unlöslich in Weingeist.

		bei 200°	LERCH.
2 CaO	56	5,22	
14 C	84	37,84	37,45
2 H	2	0,90	1,12
10 O	80	36,04	
$C^{14}H^2Ca^2O^{12}$	222	100,00	

		bei 100°	LERCH.
2 CaO	56	20,29	20,28
14 C	84	30,43	30,68
8 H	8	2,90	3,04
16 O	128	46,38	46,00
$C^{14}H^2Ca^2O^{12} + 6Aq.$	276	100,00	100,00

	bei 150°		LERCH.
2 CaO	56	24,24	24,07
$C^{14}H^3O^{11}$	175	75,76	
$C^{14}H^2Ca^2O^{12} + Aq.$	231	100,00	

c. *Zweifach.* Feine Nadeln oder Schuppen.

		bei 100°	LERCH.
CaO	28	6,62	6,52
28 C	168	39,71	39,92
11 H	11	2,62	2,65
27 O	216	51,05	50,91
$C^{14}H^3CaO^{12} + C^{14}H^4O^{12} + {}^3Aq.$	423	100,00	100,00

Chelidonsaurer Kali-Kalk. Wird eine nicht verdünnte Lösung des halbsauren Kalksalzes mit der äquivalenten Menge kohlensauren Kalks versetzt, so wird nur 1 At. Kalkerde ausgefällt und es entsteht ein drittelchelidonsaures Salz, welches 2 At. Calcium und 1 At. Kalium enthält. In sehr verdünnter Lösung wird sogleich alle Kalkerde durch kohlensaures Kali ausgefällt. LERCH.

Chelidonsaure Bittererde. Man löst kohlensaure Bittererde in heifser wässriger Chelidonsäure bis zur Neutralisation. Krystallisirt beim Erkalten in garbenförmig vereinigten Nadeln, welche an der Luft verwittern und bei 100° getrocknet sich in 79 Th. Wasser, von 16° leichter in heifsem lösen. PROBST.

Aus einer Mischung von Chromalaun mit chelidonsaurem Alkali fällt beim Erhitzen oder Zusatz von Ammoniak ein schön seladongrünes Salz nieder. LERCH.

Durch Sättigen der heifsen wässrigen Säure mit *Zinkoxyd* erhält man eine sauer reagirende süfslich schrumpfend schmeckende Flüssigkeit, welche beim Erkalten Krystalle gibt. Diese lösen sich, bei 100° getrocknet, in 140 Th. Wasser von 14°, leichter in heifsem. PROBST.

Chelidonsaures Bleioxyd. a. *Sechstel.* Das mit Ammoniak versetzte Salz c. wird mit Bleiessig versetzt. Dunkelgelb.

I.			II.			Lerch. bei 100°
6 PbO	670,8	80,16	6 PbO	670,8	81,03	80,06
$C^{14}H^2O^{10}$	166	19,84	$C^{14}HO^9$	157	18,97	
$C^{14}H^2O^{10}$,6PbO	836,8	100,00	$C^{14}HPb^3O^{12}$,3PbO	827,8	100,00	

Die Berechnung I. ist von Lerch, die zweite nach Gerhardt (Tr. 3, 763).

b. *Drittel*. 1. Man behandelt c. mit Ammoniak. — 2. Die Lösung der halbchelidonsauren Kalkerde, kalt mit Bleiessig versetzt, gibt gelbweifse Flocken, welche noch 2 At. Wasser enthalten, die erst zwischen 150° und 160° entweichen, wobei das Salz gelb wird; mischt man die Lösungen kochend, so entsteht sogleich das wasserfreie Salz als gelber Niederschlag. — Citrongelbes amorphes Pulver, bei Beimischung von a., dunkler, wird durch Säuren unter Zersetzung entfärbt, unlöslich in Wasser uud Weingeist, löslich in Bleisalzen.

		kochend gefällt.	Lerbh.
3 PbO	335,4	66,92	67,06
14 C	84	16,75	15,90
2 H	2	0,40	0,52
10 O	80	15,93	16,52
$C^{14}H^2Pb^2O^{12}$,PbO	501,4	100,00	100,00

		kalt gefällt.	Lerch.
3 PbO	335,4	64,57	65,03
$C^{14}H^2O^{10}$	166	31,96	
2 HO	18	3,47	3,60
$C^{14}H^2PbO^{12}$,PbO + 2Aq.	519,4	100,00	

c. *Halb*. Beim Vermischen der Lösung des Kalksalzes mit salpetersaurem Bleioxyd trübt sich die Flüssigkeit und scheidet kleine glänzende Krystallschuppen oder feine Nadeln aus, die im Wasser unlöslich sind, und sich in Bleisalzen und starker Salpetersäure, aber nicht in rauchender Salpetersäure lösen.

Verliert bei 100° getrocknet, bei 200° 4,23 Procent Wasser (2 At.). Lerch.

	bei 200°		Lergh.
2 PbO	223,6	57,40	
14 C	84	21,55	20,88
2 H	2	0,51	0,68
10 O	80	20,54	
$C^{14}H^2Pb^2O^{12}$	389,6	100,00	

	bei 100°		Lerch.
2 PbO	223,6	54,86	54,68
14 C	84	20,61	20,48
4 H	4	0,98	1,03
12 O	96	23,55	23,81
$C^{14}H^2Pb^2O^{12}$ + 2Aq	407,6	100,00	100,00

Beim Erhitzen der Lösung in starker Salpetersäure bildet sich ein saures Salz, welches mit Alkalien drittelsaures Salz gibt.

Chelidonsaures Eisenoxydul. Die wässrige Säure löst Eisen unter Wasserstoffentwicklung.

Chelidonsaures Eisenoxyd. a. Die Lösung von Eisen in Chelidonsäure oxydirt sich beim Abdampfen höher und scheidet einen schmutzig gelben Niederschlag aus. — b. Das halbsaure Natronsalz gibt mit salzsaurem Eisenoxyd einen schmutzig gelben, kaum in Wasser, etwas in Essigsäure und überschüssigem salzsauren Eisenoxyd löslichen Niederschlag, der bei 100° nicht an Gewicht verliert, und, an einem Punkt entzündet, mit Funkensprühen verglimmt, Eisenoxyd und Kohle lassend. LERCH.

			LERCH.
Fe^2O^3	80	32,52	32,60
$C^{14}H^2O^{10}$	166	67,48	
$C^{14}H^2O^{10},Fe^2O^3$	246	100,00	

Versetzt man chelidonsaures Kali mit überschüssigem salzsaurem Eisenoxyd, so bleibt das meiste chelidonsaure Eisenoxyd gelöst, die filtrirte blassgelbe Flüssigkeit färbt sich allmälig dunkler, zuletzt schwarzbraun und wird undurchsichtig, bei noch längerem Stehen wird sie endlich wieder blassgelb; beim Erhitzen folgen sich die Farbenwechsel rascher. Die dunkelbraune Flüssigkeit gibt mit Ammoniak einen rostbraunen Niederschlag, der durch mehr Ammoniak schwarz wird (wohl unter Bildung von Oxydul); die wieder blassgelb gewordene Flüssigkeit gibt mit Ammoniak einen rothbraunen Niederschlag, welcher

Fe^2O^3	57,56
C	7,32
H	1,56
O	33,56
	100,00

hält, worin die organische Substanz also der Formel $C^7H^6O^{24}$ entspricht. LERCH. [Hält wohl Stickstoff als Ammoniak oder Amid.]

Chelidonsaures Kupferoxyd. Die heifse Lösung von chelidonsaurem Natron mit Kupfervitriol gemischt, gibt beim Erkalten oder bei langsamem Verdunsten graugrüne schwer in Wasser lösliche Krystalle. PROBST.

Chelidonsaures Silberoxyd. a. *Drittel.* Wird die ammoniakalische Lösung des halbsauren Kalksalzes oder des drittelsauren Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, so entsteht ein citrongelber Niederschlag, der sich schon beim Filtriren grünlich und beim Trocknen im Vacuum über Vitriolöl gelbbraun färbt und sich dann nicht mehr in Ammoniak löst. Beim Vermischen heifser Lösungen erfolgt die Zersetzung noch schneller. Der bei den Verbrennungen gefundene Kohlenstoffgehalt differirt daher um mehr als 1 Proc.; Silberoxyd wurde 68,08 Procent und 68,95 gefunden. LERCH. [LERCH's Formel $C^{14}H^2O^{10},3AgO$ verlangt 67,70 Proc. Silberoxyd, die Formel $C^{14}HAg^3O^{12}$ verlangt 68,91 Proc. Da das Salz sich beim Filtriren zersetzt, so mufs bei der Analyse mehr Silber gefunden werden als der Formel entspricht. L.]

b. *Halb.* 1. Durch Auflösen von Silberoxyd in Chelidonsäure. — 2. Man fällt das halbsaure Kalksalz durch salpetersaures Silberoxyd und erhitzt zum Kochen, aus der erhaltenen Lösung krystallisirt das Salz beim Erkalten und wird durch Umkrystallisiren rein. — Farblose lange seideglänzende Nadeln, dem essigsauren Silberoxyd ähnlich. Bleibt an der Luft und bei 100° — 130° unverändert. Bei 140° — 150° tritt unter schwacher Verpuffung Zersetzung ein. Löst sich in Wasser, Ammoniak und kalter Salpetersäure, nicht in Weingeist.

I.			II.			PROBST.	LERCH.
2 AgO	232	58,29	2 AgO	232	57,00	56,5	57,00
14 C	84	21,11	14 C	84	20,64	—	20,48
2 H	2	0,50	3 H	3	0,74	—	0,78
10 O	80	20,10	11 O	88	21,62	—	21,74
$C^{14}H^2Ag^2O^{12}$	308	100	$C^{14}H^2Ag^2O^{12}$+aq.	407	100		100

Chelidonsaurer Silberoxyd-Kalk. Beim Vermischen einer ammoniakalischen concentrirten Lösung des halbsauren Kalksalzes mit concentrirtem salpetersaurem Silberoxyd entsteht ein hellgelber Niederschlag, der sich beim Trocknen wenig verändert und sich erst bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt. LERCH.

I.			II.			LERCH.
2 AgO	232	56,63	2 AgO	232	54,47	54,04
CaO	28	6,72	CaO	28	6,57	
14 C	84	20,14	14 C	84	19,72	19,76
H	1	0,24	2 H	2	0,47	0,76
9 O	72	17,27	10 O	80	18,77	
$C^{14}HCaAg^2O^{12}$	417	100,00	$C^{14}H^2CaAg^2O^{12}$,CaO+aq.	426	100,00	

Bei Berechnung I. ist die Chelidonsäure als 3basisch angenommen.

Die Chelidonsäure löst sich bei 12° in 700 Th. Weingeist von 75°. RICHTER, PROBST.

Mekonsäure.

$$C^{14}H^4O^{14} = C^{14}H^4O^6,O^8.$$

SERTÜRNER (1805). *A. Tr.* 13, 1, 234; 14, 1, 47. *Gilb.* 55, 72; 57, 183; 64, 65.
SEGUIN. *Ann. Chim.* 92, 228.
CHOULANT. *Gilb.* 56, 349.
ROBIQUET. *Ann. Chim. Phys.* 5, 282; auch *Gilb.* 57, 163. — *Ann. Chim. Phys.* 51, 236, auch *J. Pharm.* 19, 67; auch *Ann. Pharm.* 5, 90. — *Ann. Chim. Phys.* 53, 425; auch *J. Pharm.* 20, 79. — *Pharm. Centr.* 1833, 209.
A. VOGEL. *Schw.* 20, 196, auch *Repert.* 4, 40.
JOHN. *Berl. Jahrb.* 1819, 156.
LIEBIG. *Pogg.* 31, 168; auch *Ann. Pharm.* 7, 237. — *Ann. Pharm.* 26, 113 und 147. — *Pharm. Centr.* 1834, 202.
WACKENRODER. *N. Br. Arch.* 25, 167. — *Pharm. Centr.* 1841, 474, 586.
STENHOUSE. *Phil. Mag. J.* 25, 596; auch *Mem. Chem. soc.* 2, 113; auch *Ann. Pharm.* 51, 231; auch *J. pr. Chem.* 33, 353. — *Pharm. Centr.* 1844, 129.
H. HOW. *Edinb. phil. transact.* 20, 401. — *Ann. Pharm.* 83, 350.

Mohnsäure, Opiumsäure. Acide meconique. — Im Opium und in unsern unreifen Mohnköpfen. [? L.] — Von SERTÜRNER entdeckt, besonders von ROBIQUET und LIEBIG genauer studirt.

Darstellung. 1. Man fällt aus dem wässrigen Opiumdecoct das Morphin durch Ammoniak, engt das Filtrat ein und fällt durch etwas Ammoniak noch etwas Morphin, verdünnt das Filtrat mit Wasser, fällt es durch Chlorbaryum, mischt den aus mekonsaurem Baryt, braunem Farbstoff und etwas Morphin bestehenden Niederschlag mit Weingeist und zersetzt ihn durch anhaltende Digestion mit der genau angemessenen Menge verdünnter Schwefelsäure, dampft das Filtrat ab und erhält im Vacuum gefärbte Krystalle der Säure. Die vom mekonsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit lässt beim Abdampfen noch etwas mekonsauren Baryt anschiefsen. SERTÜRNER.

Wegen dieser Löslichkeit des mekonsauren Baryts ist die Ausbeute gering. Robiquet. Ueberschüssige Schwefelsäure verkohlt die Mekonsäure, Pelletier, Auch muss sie die Mekonsäure um so vollständiger in Komensäure umwandeln, je länger, heifser und concentrirter sie einwirkt. Wenn man das durch Ammoniak gefällte und filtrirte Opiumdecoct vor dem Zusatz des Chlorbaryums nicht stark reinigt, so bleibt der meiste mekonsaure Baryt gelöst. Merk.

2. Pelletier (*Ann. Chim. Phys.* 50, 250) verfährt wie Sertürner, wendet jedoch statt des Chlorbaryums Barytwasser an, entzieht dem Niederschlage durch wiederholtes Auskochen mit Weingeist den meisten braunen Farbstoff.

3. Man zieht das Opium mit starkem Weingeist aus und mischt die Tinctur mit Chlorbaryum, welches alle Mekonsäure als fast reines Barytsalz fällt, welches mit Weingeist zu waschen und durch Schwefelsäure zu zersetzen ist und sich im Filtrat des salzsauren Morphin findet. Merk. (*Repert.* 32, 87.)

4. Man kocht das filtrirte Decoct von 100 Th. Opium mit 2 Th. Bittererde, filtrirt, befreit das auf dem Filter bleibende graue Pulver durch erwärmten Weingeist vom Farbstoff und Morphin, löst das übrige, aus basisch mekonsaurer Bittererde bestehende Pulver in wenig kalter sehr verdünnter Schwefelsäure, fällt die Auflösung durch salzsauren Baryt, filtrirt und zersetzt den röthlichen, aus schwefelsaurem und mekonsaurem Baryt bestehenden Niederschlag durch länger fortgesetzte Digestion mit verdünnter Schwefelsäure, worauf man mit viel Wasser verdünnt, filtrirt, abdampft und die gefärbten Krystalle mit wenig kaltem Wasser abwäscht. Robiquet. — Oder man entzieht dem Bittererdeniederschlag nach dem Ausziehen mit Weingeist durch wenig kalte, sehr verdünnte Schwefelsäure blofs die überschüssige Bittererde, decanthirt, erhitzt den Rückstand mit einer vorwiegenden Menge eines Gemisches von Vitriolöl mit der 2- bis 3fachen Wassermenge bis zum Kochen, filtrirt kochend und sammelt die beim Erkalten ausgeschiedene noch braun gefärbte Krystalle der Säure. Robiquet. [Diese Krystalle möchten Komensäure sein. Gm.]

5. Man fällt das wie bei 1. durch Ammoniak vom Morphin befreite Opiumdecoct durch überschüssiges Chlorcalcium, vertheilt den sorgfältig gewaschenen gegen 8 Proc. des Opiums betragenden unreinen neutralen mekonsauren Kalk in dem 6fachen Volum heifsen Wassers, versetzt ihn mit soviel Salzsäure, bis er in ein Krystallpulver von reinen mekonsauren Kalk verwandelt ist, zersetzt 103 Th. desselben durch Digestion mit Wasser, welches 36 Th. krystallisirte Oxalsäure hält und entfärbt das Filtrat durch Thierkohle. Winkler. (*Repert.* 45, 460.)

6. Man zieht Opium mit verdünntem Kali aus, fällt das Filtrat durch Chlorcalcium, wäscht den Niederschlag mit Wasser und kochendem Weingeist, (besser zieht man nach Robiquet das Opium mit Wasser von 38° aus, neutralisirt den Extract durch grobgepulverten Marmor, verdampft zum Syrup, vermischt diesen mit concentrirter Chlorcalciumlösung, wodurch der mekonsaure Kalk um so vollständiger ausgeschieden wird, als die Flüssigkeiten concentrirter waren, wäscht den Niederschlag mit Wasser und presst ihn aus), vertheilt 1 Th. desselben in ein Gemisch von 3 Th. käuflicher Salzsäure und 20 Th. kochendem Wasser, erhält das Gemisch unter Schütteln so lange in einer nicht bis zu 100° steigenden Temperatur, bis Alles gelöst ist, sammelt

den beim Erkalten angeschossenen sauren mekonsauren Kalk auf Leinen, wäscht ihn mit wenig kaltem Wasser, löst ihn nach dem Auspresen wieder in 3 Th. Salzsäure und 20 Th. heifsem Wasser, bei Vermeidung des Kochens und erhält beim Erkalten Krystalle von fast kalkfreier Mekonsäure, während die Mutterlauge, wegen der überschüssigen Salzsäure fast keine Mekonsäure enthält. Man löst die noch gefärbten Krystalle nach dem Waschen und Auspressen in 16 Th. heifsem Wasser, seiht durch Leinen, wäscht das Filtrat mit $^2/_3$ der ursprünglich angewandten Salzsäure-Menge und erhält beim Erkalten kalkfreie aber noch gefärbte Krystalle. Man vertheilt diese in kaltem Wasser, neutralisirt sie durch kohlensaures Kali, erhitzt auf 100° unter allmäligen Zusatz von nur so viel heifsem Wasser, als gerade zur Lösung nöthig ist, presst die beim Erkalten erstarrte Lösung gut aus, (das Ablaufende liefert beim Versetzen mit überschüssiger Salzsäure unreine Mekonsäure), löst die noch nicht ganz weifse ausgepresste Masse wieder in der möglichst kleinen Menge kochenden Wassers, presst die beim Erkalten erstarrte Masse wieder aus und wiederholt, wenn sie noch nicht weifs ist, noch einmal diese Reinigung. Endlich löst man dieses reine mekonsaure Kali in 16 bis 20 Th. heifsem Wasser, fügt 2 bis 3 Th. Salzsäure hinzu, mischt das beim Erkalten angeschossene saure mekonsaure Kali auf Leinen mit wenig kaltem Wasser, presst es aus, löst es wieder in 16 Th. heifsem Wasser, versetzt es mit 2 bis 3 Th. Salzsäure, mischt die beim Erkalten gebildeten Krystalle der reinen Mekonsäure mit kaltem Wasser und lässt sie aus der Lösung in der kleinsten Menge kochenden Wassers wieder anschiefsen. GREGORY. (*Ann. Pharm.* 24, 43.) Aus der die beim Auspressen des Kalisalzes erhaltenen Mutterlauge lässt sich mit Salzsäure noch eine unreine Mekonsäure gewinnen. Papierfilter sind [wohl wegen des Eisengehaltes] bei diesen Arbeiten durchaus zu vermeiden GREGORY. Man fügt zu dem in der zehnfachen Wassermenge vertheilten Chlorcalciumniederschlag bei 90° unter fleifsigem Schütteln so lange Salzsäure, bis er sich gröfstentheils gelöst hat, filtrirt heifs durch Papier, welches durch Salzsäure von allem Eisen befreit wurde, presst die beim Erkalten gebildeten zarten Nadeln des sauren mekonsauren Kalks zwischen Leinen aus, lässt sie in der erforderlichen Menge Wasser von 90°, zersetzt sie mit Salzsäure, die Hälfte des Chlorcalciumniederschlags betragend, erhitzt einige Augenblicke, aber nicht bis auf 100°, und lässt langsam erkalten. Bilden sich über den dichtern gefiederten Krystallen der Mekonsäure zugleich leichtere des sauren Kalksalzes, so trennt man diese mechanisch, oder wenn dieses wegen zu schnell erfolgter Krystallisation nicht möglich ist, so löst man Alles wieder in heifsem Wasser und entzieht durch frische Salzsäure den Rest des Kalks. Die auf diese oder jene Weise erhaltenen Krystalle der Säure, die ohne Rückstand verbrennen müssen, werden auf einem mit Salzsäure gereinigten Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser völlig gereinigt, nur dass sie noch eine bräunliche Färbung besitzen, welche durch die Behandlung mit Kali u. s. w. auf GREGORY's Weise zu beseitigen ist. ROBIQUET.

How erhitzt die rohe kalkfreie Säure mit dem doppelten Gewicht Wasser bis unter Zusatz von Ammoniak Alles gelöst ist, die Lösung gesteht beim Erkalten zur Krystallmasse, welche durch Auspressen von der schwarzen Mutterlauge befreit und 2 oder 3mal aus möglichst wenig kochendem Wasser umkrystallisirt wird. Aus der Lösung in heifsem Wasser scheidet sich auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure die Mekonsäure in farblosen Blättchen ab, die mit kaltem Wasser gewaschen und 1mal aus kochendem umkrystallisirt werden.

7. Man macerirt nach ROBINET's (*J. Chim. med.* 1, 357) Verfahren 1 Th. Opium mit 6 Th. einer Lösung von 1 Th. Kochsalz in 4 Th. Wasser 24 Stunden lang, giefst die Flüssigkeit ab, und macerirt den ausgepressten Rückstand nochmals mit 3 Th. Kochsalzlösung, giefst die Flüssigkeit vom Rückstand ab, presst diesen aus, zerreibt ihn wiederholt mit kaltem Wasser, dampft das Filtrat zur Trockne ab, und behandelt den aus einer unteren braunen Schicht von salzsaurem Morphin und Extractivstoff und einer oberen gelben Schicht von mekonsaurem Natron bestehenden Rückstand nach dem Pulvern wiederholt mit Weingeist, welcher erstere Stoffe löst und das mekonsaure Natron zurücklässt. Man löst dieses in Wasser, fällt durch Bleiessig, zersetzt den Niederschlag durch Hydrothion, filtrirt und dampft ab. MERCK (*Mag. Pharm.* 15, 147.)

Die von CHOULANT, HARE (*Phil. Mag. Ann.* 2, 233) u. A. vorgeschlagene Fällung des Opiumdecocts durch Bleizucker wird von SERTÜRNER verworfen, weil das Bleioxyd fast Alles mit sich niederreifst.

Die Entfärbung der Mekonsäure durch Blutlaugenkohle gelingt zwar gut, ist aber mit grofsem Verlust verknüpft, wenn man nicht den von der Kohle zurückgehaltenen Theil der Säure durch kohlensaures Kali wieder auszieht. ROBIQUET, LIEBIG.

Eigenschaften. Die krystallisirte Säure bei 100° von ihrem Krystallwasser befreit, ist eine weifse undurchsichtige verwitterte Masse. ROBIQUET. Schmeckt sauer, röthet stark Lackmus.

bei 100 bis 120° getrocknet.			LIEBIG.	STENHOUSE.	ROBIQUET.
14 C	84	42	42,3	42,45	41,01
4 H	4	2	2,0	2,07	4,49
14 O	112	56	55,7	55,48	54,50
$C^{14}H^4O^{14}$	200	100	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Die Säure zerfällt bei schwachem Erhitzen in Kohlensäure und Komensäure ($C^{14}H^4O^{14} = C^{12}H^4O^{10} + 2CO^2$); bei stärkerem theils in Kohlensäure und Pyromekonsäure theils in Wasser, Essigsäure, Brenzöl und Kohle.

Die bei 120° getrocknete Säure entwickelt bei 170° Wasser, welches bis 220° zunimmt und zwischen 200 und 220° von Kohlensäure begleitet ist. Von 220 bis 230° hört alle Gasentwicklung auf und der aschgraue krystallischschuppige Rückstand ist Komensäure [woher kommt das Wasser? GM.]; wird aber die Mekonsäure sogleich einer stärkeren Hitze ausgesetzt, so liefert sie zuerst gegen 20 Proc. Pyromekonsäure mit Wasser und Essigsäure, dann kohlensaures und sehr wenig brennbares Gas nebst Brenzöl und zuletzt weifse, lange schwer schmelzbare, stark sauer reagirende, wenig in Wasser lösliche, ebenfalls die Eisenoxydsalze röthende Nadeln der noch weiter zu erforschenden Parapyromekonsäure. ROBIQUET.

Die trockene Mekonsäure schmilzt zwischen 150 bis 200° und verwandelt sich über Aufschäumen und Entwicklung von Pyromekonsäure [und Kohlensäure] in braune Komensäure, welche bei 250° Pyromekonsäure, Kohlensäure, Wasser, wenig Essigsäure und braunes brenzliches Oel entwickelt, schwarzbraun wird und endlich eine leicht verbrennliche Kohle lässt. WACKENRODER. — Die Mekonsäure erleidet bei rascher trockner Destillation dieselbe Zersetzung und liefert die der Metagallussäure ähnliche Materie, wie die Komensäure. (V., 788). WINCKLER.

2. Bei raschem Erhitzen im Löffel kocht die Säure auf, entwickelt starke weifse Nebel von schwach brenzlichem Geruch, leicht mit gelber Flamme verbrennend, und lässt wenig Kohle. WACKENRODER.

3. Gepulverte Mekonsäure löst sich in *Brom*wasser unter lebhafter Kohlensäureentwicklung; aus der Flüssigkeit scheiden sich nach einiger Zeit schöne Krystalle von Bromkomensäure aus. ($C^{14}H^{4}O^{14}+2Br = C^{12}H^{3}BrO^{10}+HBr+2CO^{2}$.) Wird Chlor in die wässrige Lösung von halbkomensaurem Ammoniak geleitet, so entsteht einfachsaures Salz und in der Mutterlauge findet sich Chlorkomensäure. How.

4. Die Mekonsäure wird durch Salpetersäure schnell zersetzt, bei gröfseren Mengen unter Herausschleudern der Masse, unter Bildung von viel Oxalsäure. Robiquet. Fällt man salpetersaures Silberoxyd durch die wässrige Mekonsäure, fügt etwas mehr Salpetersäure hinzu, als zur Lösung des mekonsauren Silberoxyds nöthig ist und erwärmt, so scheiden sich ohne alle Entwicklung salpetriger Säure, Flocken von Cyansilber aus, während in der sauren Flüssigkeit oxalsaures Silberoxyd gelöst ist; es entsteht nichts als Kohlensäure, oxalsaures Silberoxyd und Cyansilber, dessen Menge jedoch um so weniger beträgt, je stärker die Salpetersäure vorwaltet. Liebig. (*Ann. Pharm.* 5, 286.)

5. Vitriolöl wirkt nur schwach zersetzend und entwickelt erst bei langem Kochen schweflige Säure, wobei die Flüssigkeit ihre eisenröthende Wirkung behält. Robiquet.

6. Beim Kochen mit Wasser und wässriger Säure wird die Mekonsäure unter Entwicklung von Kohlensäure zu Komensäure. $C^{14}H^{4}O^{14} = C^{12}H^{4}O^{10}+2CO^{2}$.

Schon beim Lösen der Säure in kochendem Wasser zeigt sich diese Entwicklung von Kohlensäure und diese hält bei fortgesetztem Kochen mehrere Tage an, bis die Umwandlung in Komensäure beendigt ist, wobei eine rothbraune Färbung eintritt. Beim Kochen eines mekonsauren Salzes mit einer überschüssigen verdünnten stärkeren Säure erfolgt diese Kohlensäureentwicklung viel rascher, bis zu einer Art von Aufbrausen, und die Flüssigkeit bleibt farblos. Robiquet. Beim Kochen der Mekonsäure mit Wasser erhielt auch Liebig ein dunkelbraunes extractartiges Nebenproduct, aber beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter lebhaftem Aufbrausen, farblose Komensäure, daher die Bildung dieser Säure als unabhängig von der des braunen Körpers zu betrachten ist.

8. Beim Kochen mit concentrirtem Kali zerfällt die Mekonsäure in Oxalsäure, Kohlensäure und eine dunkelbraune, der Humussäure ähnliche Materie. Wackenroder.

9. Wird concentrirtes wässriges halbmekonsaures Ammoniak mit überschüssigem Ammoniak einige Stunden nahe unter dem Siedpunct erhalten, so entsteht Komenaminsäure ($C^{14}H^{2}(NH^{4})^{2}O^{14} = C^{12}H^{5}NO^{8}+NH^{3}+2HO+2CO^{2}$). How.

Verbindungen. Mit Wasser. — a. *Krystallisirte Mekonsäure.* — Weifse glimmerartige Krystallschuppen. Sertürner, Robiquet: rhombische Krystalle, Merk. Kleine gerade rhombische Säulen, mit stark abgestumpftem scharfen Seitenkanten, spaltbar nach n. Wackenroder. (*J. pr. Chem.* 23, 205.) Die Krystalle verlieren ihr Wasser bei 100°. Robiquet.

			Robiquet.	Liebig.
$C^{12}H^{4}O^{14}$	200	78,74	78,5	78,6
6HO	54	21,26	21,5	21,4
$C^{14}H^{4}O^{13}+6aq.$	254	100,00	100,00	100,00

b. *Wässrige Mekonsäure.* Die Säure löst sich wenig in kaltem Wasser, aber schon in 4 Th. kochendem; sie schiefst aus der heifsen Lösung in salzsäurehaltigem Wasser beim Erkalten vollständiger an als aus der in reinem. Robiquet.

Die mekonsauren Salze, *Méconates*, sind *drittelsaure* (neutrale) $= C^{14}HM^3O^{14}$, *halbsaure* $= C^{14}H^2M^2O^{14}$ und *einfachsaure* $= C^{14}H^3MO^{14}$. Liebig. Die drittelsauren Salze sind gelb, die der Alkalien entstehen beim Versetzen der Säure mit überschüssigem Alkali. — [Die von Choulant beschriebenen und in vielen Lehrbüchern aufgeführten mekonsauren Alkalien werden Pyromekonsäure enthalten, da sie mit einer Säure dargestellt sind, welche durch Destillation von mekonsaurem Baryt mit Boraxsäure erhalten war. L.] — Die Salze geben beim Erhitzen mit Borax-, Phosphor- oder Schwefelsäure, nicht beim Erhitzen für sich sublimirte Pyromekonsäure. Choulant u. A. Sie röthen die Eisenoxydsalze. Sertürner. Sie sind schwieriger in Wasser löslich, als die pyromekonsauren. Robiquet. Sie lösen sich nicht in Weingeist. Sertürner.

Mekonsaures Ammoniak. — a. *Halb.* Bei der Darstellung der Mekonsäure nach How erhalten. (s. VI. 334.) Feine strahlenförmig vereinigte seidenglänzende Nadeln von saurer Reaction, Robiquet. Hält wechselnde Mengen Krystallwasser und verliert bei 100° 6 bis 16 Proc. How. Leicht löslich in Wasser.

		bei 100°.	How.
14 C	84	35,89	35,51
2 N	28	11,96	12,09
10 H	10	4,27	4,73
14 O	112	47,88	47,67
$C^{14}H^2(NH^4)^2O^{14}$	234	100,00	100,00

Die wässrige Lösung kann anhaltend bis nahe zum Kochen erhitzt werden ohne sich zu zersetzen. (Vergl. VI, 336.)

b. *Einfach.* — Wird Chlor durch das wässrige Salz a geleitet, so scheiden sich bald harte körnige Krystalle an dem Rande des Gefäfses aus, welche aus kochendem Wasser umkrystallisirt mikroskopische, concentrisch gruppirte dicke Nadeln bilden. How. Schwer in Wasser löslich. Robiquet. Verliert bei 100° 7,65 Proc. Wasser (2 At.) How.

		bei 100°.	How.
14 C	84	38,70	38,57
N	14	6,45	6,21
7 H	7	3,22	3,55
14 O	112	51,63	51,67
$C^{14}H^3(NH^4)O^{14}$	217	100,00	100,00

A. *Mekonsaures Kali.* — a. *Drittel.* Entsteht bei Zusatz von Aetzkali zur Lösung von b. Gelb.

b. *Halb.* Man erhitzt rohe Mekonsäure mit Wasser und versetzt mit Kalilauge bis die Flüssigkeit grünlich gelb wird und erhitzt den erhaltenen Leim mit Wasser bis zur Auflösung. Die Lösung gesteht beim Erkalten zu fast festem Brei, welcher ausgepresst und umkrystallisirt wird. — Farblose seidenglänzende Nadeln oder Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. Liebig (Handbuch 2, 847.) (Zersetzung s. VI, 336.)

c. *Einfach.* Scheidet sich aus der kalt gesättigten Lösung von b. beim Vermischen mit wenig Salzsäure in feinen Nadeln aus, denen durch mehr Salzsäure alles Kali entzogen wird. Robiquet.

Mekonsaures Natron. — a. *Halb.* — Man digerirt das unreine Barytsalz mit wässrigem schwefelsauren Natron, dampft das Filtrat ab, und wäscht die Krystalle mit Weingeist; oder man fällt die weingeistige Opiumtinctur durch essigsaures Natron, und mischt den Niederschlag mit warmem Weingeist. Körnige Krystalle. Sertürner. Feine Krystallwasser haltende Nadeln, in 5 Th. Wasser löslich. Stenhouse.

b. *Einfach.* — Wird bei der Darstellung b der Mekonsäure erhalten. Krystallkörner, ziemlich leicht in Wasser, wenig in wässrigem Kali und absoluten Weingeist löslich. Robiquet. (*J. Chim. méd.* 1, 364.)

Mekonsaurer Baryt. — Die reine Säure fällt nicht das Barytwasser. Robiquet. Sie gibt mit überschüssigem Barytwasser einen hellgelben dicken schleimigen Niederschlag, der sich nicht in Wasser, aber in Essigsäure löst und das halbsaure Kalisalz gibt mit Chlorbaryum weifse Flocken, unvollständig in Wasser, leicht in Essigsäure löslich. Wackenroder.

B. *Mekonsaurer Kalk.* — a. Die wässrige Säure erzeugt mit überschüssigem Kalkwasser weifse, in Essigsäure lösliche Flocken.

b. *Halb.* $C^{14}H^2Ca^2O^{14} + 2Aq$. — Die mit Ammoniak übersättigte Lösung des halbsauren Kalisalzes gibt mit Chlorcalcium einen gelblichen gallertartigen Niederschlag. Liebig.

c. *Einfach.* $C^{14}H^3CaO^{14} + 2Aq$. — 1. Die wässrige Säure gibt mit nicht zu verdünntem Chlorcalcium beim Umrühren und längeren Hinstellen einen reichlichen Niederschlag, der sich nicht in Wasser und nur langsam in Essigsäure löst. — 2. Wird bei der Darstellung der Mekonsäure nach 6. erhalten und bildet, durch Umkrystallisiren aus kochendem, etwas Salzsäure haltendem Wasser von beigemengtem Gyps befreit, braune glänzende Blätter. Liebig. — 3. Das nicht zu verdünnte Gemisch von halbmekonsaurem Kali und Chlorcalcium setzt beim Umrühren ein Krystallmehl ab, welches sich schwierig in Wasser, aber schnell in Essigsäure löst. Wackenroder.

Das Kalksalz liefert bei der trocknen Destillation keine Pyromekonsäure, sondern blofs brenzliche Producte. Stenhouse.

Mekonsaures Kalk-Ammoniak. — Wird beim Fällen des Morphin aus dem Opiumdecoct gröfstentheils niedergeschlagen und bleibt beim Ausziehen des Morphins durch Weingeist zurück, ein anderer Theil bleibt im ammoniakalischen Filtrat gelöst und krystallisirt beim Abdampfen desselben. Robiquet.

Mekonsaure Bittererde. Die mit überschüssiger Bittererde gekochte wässrige Säure bildet ein leicht lösliches Salz. Ure (*Schw.* 59, 236.)

Mekonsaurer Baryt. $C^{14}H^2Ba^2O^{14} + 2Aq$. — Löst sich schwer in Wasser, leicht mit gelber Farbe in Barytwasser. Liebig.

Mekonsaure Yttererde. Die wässrige Säure fällt nicht die Yttererdesalze, und liefert beim Digeriren mit Yttererde und Abdampfen eine weifse, wenig in Wasser lösliche Haut. Berlin.

Mekonsaures Zinkoxyd. Das halbsaure Kalisalz erzeugt mit Zinkvitriol einen reichlichen weifsen, nicht in Wasser und Zinkvitriol,

sehr wenig in Essigsäure und leicht in Salpetersäure löslichen Niederschlag. WACKENRODER.

Mekonsaures Zinnoxydul. Der durch das Kalisalz in Einfachchlorzinn erzeugte weifse Niederschlag löst sich leicht in einem Ueberschuss des letztern. WACKENRODER.

Mekonsaures Bleioxyd. Etwas überschüssige Mekonsäure fällt mit Bleizucker gelblichweifse dicke, selbst in heifsem Wasser unlösliche Flocken. STENHOUSE. Die Flocken lösen sich auch nicht in Essigsäure oder Bleizucker, aber ziemlich leicht in Essigsäure. WACKENRODER.

	b. 100° getrocknet.		STENHOUSE.	ROBIQUET.
3 PbO	336	63,76	63,40	54,10
14 C	84	15,94	16,36	21,01
3 H	3	0,57	0,66	1,67
13 O	104	19,73	19,58	23,22
$C^{14}HPb^3O^{14}+2Aq.$	527	100,00	100,00	100,00

ROBIQUET gibt nicht an, auf welche Weise das von Ihm analysirte Salz bereitet wurde; es entspricht der Formel $C^{14}H^2Pb^2O^{14}$; STENHOUSE wollte es nicht gelingen, ein solches zu erhalten. Dagegen erhielt Er basischere Salze mit 68,4 bis 74,7 Proc. Bleioxyd, in Gestalt tiefgelber Niederschläge, als Er durch Ammoniak schwach alkalisch gemachten Bleizucker durch mekonsaures Ammoniak fällte.

Eisenvitriol gibt mit dem Kalisalze ein farbloses klares Gemisch, das sich an der Luft unter Trübung schnell gelbroth, dann dunkelroth färbt. WACKENRODER.

Mekonsaures Eisenoxyd. Die Mekonsäure und ihre Salze färben die Eisenoxydsalze auch bei grofser Verdünnung lebhaft roth, ohne Niederschlag. SERTÜRNER. — Die Röthung unterscheidet sich von der durch Schwefelblausäure in Eisenoxydsalzen hervorgebrachten dadurch, dass letztere viel heller ist und viel Gelb beigemischt hält. — Auch Tinte und mit Tinte Geschriebenes wird durch Mekonsäure geröthet. A. VOGEL. — Die Röthung wird nicht aufgehoben durch Dreifachchlorgold (Unterschied von der Röthung durch Schwefelblausäure), A. VOGEL; auch nicht durh Kochen mit verdünnter Salpetersäure und etwas Weingeist, aber schnell durch Chlornatron und Salpetersalzsäure. WACKENRODER. Auch wird sie durch Reduction des Oxyds zu Oxydul aufgehoben, langsam durch Sonnenlicht, schnell durch Einfachchlorzinn, A. VOGEL, langsam durch Hydrothion, und nur sehr wenig durch Kochen mit schwefliger Säure, WACKENRODER. Die entfärbte Flüssigkeit röthet sich wieder langsam an der Luft, sogleich mit salpetriger Säure.

Die wässrige Mekonsäure wirkt auf frisch gefälltes Eisenoxydhydrat in der Kälte nicht ein, löst wenig bei gelindem Erwärmem und löst bei ungefähr 80° viel Oxyd, aber gröfstentheils als Oxydul, so dass das Filtrat beim Erkalten mekonsaures Eisenoxydoxydul als ein röthliches Pulver absetzt. STENHOUSE.

Um das mekonsaure Eisenoxyd in festem Zustande zu erhalten, mischt man die Lösung der gepulverten Säure und von Anderthalbchloreisen in Aether, der frei von Wasser und Weingeist ist, wäscht die aus dem tiefrothen Gemisch sich nach einigen Minuten absetzenden rothbraunen Flocken auf dem Filter und trocknet. Bei Gegenwart von Wasser scheiden sich statt der Flocken blutrothe Tropfen aus. — Das erhaltene braunrothe Pulver zeigt sich viel weniger löslich, als vor dem Trocknen. Es löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser und Weingeist, schneller in heifsem Wasser, oder in Wasser, dem etwas Säure zugefügt ist. Die blutrothe Lösung wird durch überschüssiges Am-

moniak zu einem gelbrothen klaren Gemisch, während Kali oder Natron das Eisenoxyd fällt. STENHOUSE.

	Das braurothe Pulver, STENHOUSE.
Fe^2O^3	30,82
C	26,00
H	1,85
O	41,33
	100,00

Mekonsaures Eisenoxyd-Ammoniak. Fällt beim Mischen von neutralem mekonsauren Ammoniak mit etwas überschüssigem, concentrirten und möglichst neutralen schwefelsauren Eisenoxyd in wenigen Stunden als karmoisinrothes feines amorphes Pulver nieder, welches man auf dem Filter mit Wasser wäscht, bis dieses keine Schwefelsäure mehr aufnimmt. Das Pulver, kalt an der Luft getrocknet, behält seine Farbe; aber bei 100° wird es rothbraun und matt, ohne dass dabei das Oxyd zu Oxydul reducirt wird. Es löst sich wenig in kaltem Wasser und Weingeist, aber sehr leicht in heifsem oder in Säure-haltendem Wasser. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung auf 50° wird ein Theil des Oxyds und bei 109° alles unter Entfärbung zu Oxydul reducirt. Die rasch erhitzte blutrothe Lösung färbt sich mit Ammoniak, ohne Fällung, tiefgelb und entfärbt sich mit Kali, Natron oder Kalk unter Entwicklung von Ammoniak und Fällung von Eisenoxydhydrat, welches frei von Oxydul ist. STENHOUSE.

	Das karmoisinrothe Pulver, STENHOUSE.
Fe^2O^3	23,05
N	3,49
C	31,24
H	2,37
O	39,88
	100,00

Mekonsaures Kupferoxyd. a. *Halb.* Halbmekonsaures Kali gibt mit Kupferlösungen einen smaragdgrünen Niederschlag, der bei der trocknen Destillation nur sehr wenig Pyromekonsäure liefert. STENHOUSE. WACKENRODER erhielt mit Kupfervitriol einen blauweifsen Niederschlag, nicht in Wasser, langsam in Essigsäure, schnell in Salpetersäure löslich.

b. *Einfach.* Die freie Säure fällt wässrigen Kupfervitriol smaragdgrün und erzeugt nach längerer Zeit einen blassgelben Niederschlag. ROBIQUET. — Sie gibt mit essigsaurem Kupferoxyd einen grüngelben Niederschlag, bei dessen Destillation viel Pyromekonsäure übergeht. STENHOUSE.

Mekonsaures Quecksilberoxydul. Salpetersaures Quecksilberoxydul wird durch das Kalisalz in blassgelben dicken und durch die freie Säure in weifsen käsigen Flocken gefällt, die sich nicht in Wasser und sehr wenig in Salpetersäure lösen. WACKENRODER.

Mekonsaures Quecksilberoxyd. Die Säure, sowie ihr Kalisalz gibt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd reichliche gelbweifse käsige Flocken, leicht in Salpetersäure, Essigsäure oder Kochsalz, nicht in Wasser oder salpetersaurem Quecksilberoxyd löslich. WACKENRODER.

Mekonsaures Silberoxyd. a. *Drittel.* Fällt man neutralisirtes salpetersaures Silberoxyd durch genau mit Ammoniak neutralisirte

Mekonsäure, so erhält man unter Sauerwerden der Flüssigkeit einen gelben breiartigen Niederschlag. Dasselbe Salz erhält man durch wiederholtes Auskochen des Salzes b mit frischem Wasser. Nach dem Trocknen verpufft es beim Erhitzen. Es löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure, nicht in Wasser oder Essigsäure. WACKENRODER.

	Bei 120° getrocknet.		LIEBIG.
3 AgO	348	66,79	66,34
14 C	84	16,12	16,10
H	1	0,20	0,24
11 O	88	16,89	17,32
$C^{14}HAg^3O^{14}$	521	100,00	100,00

b. *Halb.* Die wässige Säure gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen schneeweifsen Niederschlag, welcher beim Auswaschen mit kaltem Wasser nicht krystallisch wird, mit kochendem in a übergeht, und nach dem Trocknen erhitzt, schmilzt und ohne Verpuffung 52,28 Proc. weifses Silber löst. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 26, 116). — Früher erhielt LIEBIG (*Ann. Pharm.* 7, 240) unter scheinbar gleichen Umständen einen weifsen Niederschlag, der sich beim Auswaschen und Trocknen in glänzende Krystallblätter verwandelte, beim Erhitzen unter schwachem Aufblähen 49,58 Proc. weifses Silber liefs.

	Bei 120° getrocknet.		LIEBIG.
14 C	84	20,29	20,00
2 H	2	0,48	0,48
2 Ag	216	52,18	52,28
14 O	112	27,05	27,24
$C^{14}H^2Ag^2O^{14}$	414	100,00	100,00

Die Mekonsäure löst sich leicht in Weingeist, SERTÜRNER, weniger in Aether, besonders wenig in absolutem. STENHOUSE.

Ueber eine andere weiter zu erforschende Säure des Opiums s. PFAFF (*N. Tr.* 7, 1, 428).

Gepaarte Verbindungen der Mekonsäure.

Aethylmekonsäure.

$$C^{18}H^8O^{14} = C^4H^5O,O^{14}H^3O^{13}.$$

H. How (1852) *Edinb. Phil. Trans.* 20, 401. — *Ann. Pharm.* 83, 357.

Aethermekonsäure. Ethylomeconic Acid.

Bildung und Darstellung. Man leitet so lange Salzsäuregas in eine Lösung von Mekonsäure in absolutem Weingeist, bis die Flüssigkeit stark raucht; beim Abkühlen scheidet sich ein aus fadenförmigen Krystallen bestehender Niederschlag aus, welcher mit kaltem Wasser gewaschen und aus heifsem umkrystallisirt wird. Wird nur rectificirter Weingeist angewandt, so scheidet sich später weniger krystallische mekonsaure Aethylmekonsäure aus. Die Mutterlauge hält Diäthylmekonsäure.

Eigenschaften. Kleine glänzende quadratische Nadeln. Verliert bei 100° kein Wasser. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer und coagulirt Eiweifs.

			How.
18 C	108	47,36	47,26
8 H	8	3,50	3,71
14 O	112	49,14	49,03
$C^{18}H^8O^{14}$	228	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Schmilzt bei 158° bis 159° zur durchsichtigen gelben Flüssigkeit, während sich ein aus glänzenden rhombischen Krystallen bestehendes Sublimat bildet. — 2. Gibt mit weingeistigem Ammoniak Mekonamidsäure; von überschüssigem Aetzammoniak wird sie rasch zersetzt. — 3. Gibt beim Erhitzen mit Alkalien mekonsaure Salze.

Verbindungen. Die Aethylmekonsäure löst sich leicht in Wasser. Sie treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen unter Aufbrausen aus. Die *äthylmekonsauren Salze* sind *halbsaure* (neutrale) $C^{18}H^{6}M^{2}O^{14}$ oder *einfachsaure* (saure) $C^{18}H^{7}MO^{14}$, aufserdem scheint sie noch basische Salze zu bilden.

Aethylmekonsaurer Baryt. a. *Halb.* Man sättigt die kochende wässrige Lösung genau mit kohlensaurem Baryt; aus dem Filtrat scheidet sich das Salz in kleinen gelben Nadeln aus.

			How.
2 BaO	153,2	42,18	41,89
$C^{16}H^{6}O^{12}$	210	57,82	
$C^{18}H^{6}Ba^{2}O^{14}$	363,2	100,00	

Bei andern Versuchen erhielt How 42 bis 44,5 Proc. BaO, indem wohl ein basisches Salz eingemengt war.

b. *Einfach.* Wird kohlensaurer Baryt allmälig in Wasser eingetragen, welches feste Aethylmekonsäure bedeckt, so verschwindet diese rasch unter Aufbrausen; die Flüssigkeit wird nach dem Aufhören des Aufbrausens sogleich von dem entstandenen gelben Salze abfiltrirt und das Filtrat ins Vacuum gestellt, wo sich reichlich kohlensaurer Baryt ausscheidet, welchen man abfiltrirt und das gelbliche Filtrat wieder im Vacuum oder bei gelinder Wärme verdunsten lässt, wo sich das einfachsaure Salz in gelben rhombischen Krystallen ausscheidet, welche bei 100° Wasser verlieren. Löslich in Wasser.

	Bei 100°		How.
BaO	76,6	25,92	26,17
14 C	108	36,53	36,20
7 H	7	2,36	2,63
13 O	104	35,19	35,00
$C^{12}H^{7}BaO^{14}$	295,6	100,00	100,00

Die Lösung des einfach-äthylmekonsauren Baryts gibt mit essigsaurem Bleioxyd einen gelblich-weifsen, mit Kupfervitriol einen blassgrünen, mit Anderthalb-Chloreisen einen braunrothen Niederschlag, der sich in überschüssigem Eisensalz mit dunkelrother Farbe löst.

Aethylmekonsaures Silberoxyd. a. Beim Erhitzen von Aethylmekonsäure mit überschüssigem Silberoxyd bildet sich eine unlösliche Verbindung.

b. *Einfach.* Beim Vermischen der wässrigen Lösung des einfachsauren Barytsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht ein Niederschlag, welcher nach dem Waschen und Auflösen in kochendem Wasser, beim Erkalten kleine sternförmig gruppirte glänzende Krystalle bildet. Bleibt im Tageslicht unverändert. Verliert bei 100° 5,24 Proc. Wasser (2 At).

		Bei 100°	How.
18 C	108	32,23	31,92
7 H	7	2,08	2,20
Ag	108	32,23	31,94
14 O	112	33,46	33,94
$C^{18}H^7AgO^{14}$	335	100,00	100,00

Die Aethylmekonsäure löst sich leicht in gewöhnlichem *Weingeist*, weniger in absolutem, leicht in *Aether*.

Mekonsaure Aethylmekonsäure. $C^{32}H^{12}O^{28} = C^{18}H^7O^{13}, C^{14}H^3O^{13} + 2HO$. Wenn zur Darstellung von Aethylmekonsäure nicht absoluter Weingeist genommen ist, so scheidet sich nach den federartigen Krystallen der Aethylmekonsäure ein wenig krystallischer Niederschlag aus, der zuweilen auch von der Mutterlauge der Aethylmekonsäure ausgeschieden wird. Dieser durch wiederholtes Auflösen in wenig heifsem Wasser gereinigt, bildet ein amorphes weifses Pulver, das in Wasser sehr leicht löslich ist.

		Bei 100°	How.
32 C	192	44,85	44,67
12 H	12	2,80	2,92
28 O	224	52,35	52,41
$C^{32}H^{12}O^{28}$	428	100,00	100,00

Die warme wässrige Lösung mit Ammoniak übersättigt, wird gelb, ohne dass sich mekonamidsaures Ammoniak ausscheidet; auf Zusatz von starkem Weingeist scheiden sich kleine gelbe strahlenförmige Büschel aus. Beim Eindampfen zur Trockne bleibt ein in Wasser nur zum kleinen Theil löslicher Rückstand, der lösliche Theil gibt mit Salzsäure einen nadelförmigen krystallischen Niederschlag. — Gibt beim Behandeln mit Basen keine Salze, sondern wird rascher zersetzt als die Aethylmekonsäure.

Diäthylmekonsäure.

$$C^{22}H^{12}O^{14} = 2C^4H^5O, C^{14}H^{12}O^{12}.$$

Bildung und Darstellung. 1. Man erhält ein Gemenge von Mekonsäure mit absolutem Weingeist und Vitriolöl in mäfsigem ruhigem Sieden; wenn der Rückstand in der Retorte syrupdick geworden ist, wird er in viel kaltes Wasser gegossen und der erhaltene rosenrothe Niederschlag mehrmals aus Wasser umkrystallisirt. — 2. Die saure Mutterlauge von der Darstellung der Aethylmekonsäure und mekonsauren Aethylmekonsäure wird bei 100° so lange eingedampft, als saure Dämpfe entweichen; der ein dickes Oel oder eine zähe Masse bildende, beim Erkalten krystallisirende Rückstand wird 2 oder 3mal umkrystallisirt.

Eigenschaften. Farblose, abgeplattete Säulen. Schmilzt in siedendem Wasser, bevor sie sich auflöst. Reagirt stark sauer, und coagulirt Eiweifs.

			How. a.	How. b.
22 C	132	51,56	51,22	51,34
12 H	12	4,68	4,88	4,84
14 O	112	43,76	43,90	43,83
$C^{22}H^{12}O^{14}$	256	100,00	100,00	100,00

a war nach 1, b nach 2 dargestellt.

Schmilzt bei 110° zur gelblichen Flüssigkeit. Scheint beim Erhitzen mit Ammoniak eine Amidsäure zu bilden.

Die Diäthylmekonsäure zersetzt die kohlensauren Salze unter Aufbrausen. Die neutralen Salze sind $C^{22}H^{11}MO^{14}$.

Diäthylmekonsaures Ammoniak. Eine Lösung der Säure in starkem Weingeist, wird beim Einleiten von trocknem Ammoniakgas zu einer beinah festen gelblichen Masse, die nach dem Auspressen und Lösen in heifsem Weingeist beim Erkalten gelbe strahlig vereinigte seideglänzende Nadeln bildet, die sich leicht in kaltem Wasser mit gelber Farbe lösen; Säuren fällen aus der Lösung die unveränderte Säure.

		im Vac.	How.
22 C	132	48,35	48,04
N	14	5,12	5,46
15 H	15	5,49	5,64
14 O	112	41,04	40,86
$C^{22}H^{11}(NH^{4})O^{14}$	273	100,00	100,00

Diäthylmekonsaurer Baryt. Die Lösung des Ammoniaksalzes gibt mit Chlorbarium einen gelben gallertähnlichen Niederschlag, der in Wasser unlöslich, in überschüssigem Chlorbarium leicht löslich ist.

	Bei 100°		How.
BaO	76,6	23,68	23,54
$C^{22}H^{11}O^{13}$	247	76,32	
$C^{22}H^{11}BaO^{14}$	323,6	100,00	

Die *Strontian*- und *Kalk*-Salze verhalten sich wie das Barytsalz, in *Bittersalz*-Lösung gibt das Ammoniaksalz einen krystallischen, mit *Blei*-Salzen einen schweren gelblichweifsen, mit *Kupfer*-Vitriol einen gallertartigen grünen Niederschlag. *Eisenoxyd*-Salz ertheilt der Säure eine rothe Färbung. Mit salpetersaurem *Silber*-Oxyd bildet das Ammoniaksalz einen gallertartigen gelben, in kochendem Wasser unlöslichen Niederschlag.

Die Diäthylsäure löst sich leicht in *Weingeist.*

Mekonamidsäure.

H. How.

Beim Vermischen einer Lösung von Aethylmekonsäure in warmem Wasser oder Weingeist mit wässrigem oder weingeistigem Ammoniak färbt sich die Flüssigkeit tief gelb und erfüllt sich mit einem gelben, halb-gallertartigen Körper, der nach dem Waschen mit verdünntem Weingeist an der Luft zur amorphen Masse eintrocknet, dessen Lösung in heifsem Wasser mit etwas Salzsäure einen weifsen Niederschlag gibt, welcher nach dem Auflösen in heifsem Wasser beim Erkalten Mekonamidsäure als eine weifse krystallische Kruste liefert.

I.	Bei 100°		II.			How.
84 C	504	39,84	14 C	84	42,21	39,62
7 N	98	7,74	N	14	7,03	7,86
39 H	39	3,08	5 H	5	2,51	3,29
78 O	624	49,34	12 O	96	48,25	49,23
$C^{84}H^{39}N^{7}O^{78}$	1265	100,00	$C^{14}NH^{5}O^{12}$	199	100,00	100,00

Ist nach How (I) = $C^{84}H^{33}N^{7}O^{72}$ + Aq. gebildet aus Aethermekonsäure und Ammoniak durch Austritt von Weingeist: $6C^{18}H^{8}O^{14} + 7NH^{3} = C^{84}H^{33}N^{7}O^{12} + 6C^{4}H^{6}O^{2}$, nach Gerhardt unreine Mekonaminsäure $C^{14}AdH^{3}O^{12}$ (II).

Entwickelt beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak, der Rückstand hält Mekonsäure.

Ammoniakverbindung. Darstellung s. oben. Besteht aus mikroskopischen runden Körnern oder Bläschen. Lässt sich nach dem Trocknen schwer zum schön gelben Pulver zerreiben. Löst sich leicht in heifsem Wasser unter Entwicklung von Ammoniak. Verliert bei 100° Ammoniak, schwärzt sich bei stärkerem Erhitzen und schmilzt.

			How.
84 C	504	36,23	36,42
16 N	224	16,24	15,98
63 H	63	4,52	4,78
75 O	600	43,01	42,82
$C^{84}N^{16}H^{63}O^{75}$	1391	100,00	100,00

Ist nach How $C^{84}N^7H^{24}(9NH^4)O^{72} + 3Aq$.

Gibt beim Zersetzen mit Salzsäure so viel Salmiak als 10,4 Proc. N (9 At.) entspricht.

Gibt mit Barytsalzen einen gelben amorphen, in siedendem Wasser unlöslichen, mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben gallertartigen, beim Trocknen sich schwärzenden Niederschlag, beide von wechselnder Zusammensetzung.

Sauerstoffamidkern $C^{14}AdH^5O^4$.

Gallaminsäure.

$$C^{14}NH^7O^8 = C^{14}AdH^5O^4,O^4.$$

W. Knop, *Pharm. Centr.* 1854, 857; 1855, 657, 741.

Gallussäureamid.

Darstellung. Eine kochende Lösung von 3 Unzen Gerbsäure aus chinesischen Galläpfeln in der nöthigen Menge Wasser wird mit so viel einer Mischung, welche auf 5 Unz. starkem Ammoniak das aus 3 Drachmen kohlensaurem Ammoniak bereitete saure schwefligsaure Ammoniak enthält, vermischt, dass die Flüssigkeit deutlich nach Ammoniak riecht und so lange in lebhaftem Kochen erhalten, bis die Flüssigkeit anfängt dick zu werden. Nach dem Erkalten auf 40° leitet man schwefligsaures Gas hinein, worauf die Gallaminsäure sich ausscheidet und das Ganze zum Krystallbrei erstarren macht. Dieser wird nach 24 Stunden Ruhe auf einem eisenfreien Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und umkrystallisirt. Die Mutterlauge hält das Hydrylaminamid der Paragallussäure und wahrscheinlich das der Ellagsäure.

Eigenschaften. Farblose fettglänzende Krystallblätter. Röthet Lackmus. Verliert bei 90° getrocknet, bei 125° kein Wasser.

14 C	84	49,70	49,70
N	14	8,28	8,17
7 H	7	4,14	4,29
8 O	64	37,88	37,84
$C^{14}NH^7O^8$	169	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Gibt bei anhaltendem Kochen mit verdünnten Säuren Gallussäure und Salmiak. — 2. Wird beim Kochen mit Kalilauge ähnlich zersetzt wie Gallussäure.

Verbindungen. Löst sich in Wasser, welches mit der Hälfte starker Salzsäure versetzt ist, und krystallisirt beim Kochen unverändert heraus. Erst bei anhaltendem Kochen tritt die Zersetzung ein.

Ueber die zuerst von Knop *Tannigenamsäure*, dann *Gallussäureamid*, dann *Gallussäurehydrylaminamid* genannten und jetzt für ein Gemenge erklärten Krystalle, s. *Pharm. Centr.* 1852, 417; 1854, 858; 1855, 661 u. 857. (Vergl. Gerbsäure.)

Stammkern $C^{14}H^{12}$.

Damalursäure.

$$C^{14}H^{12}O^4 = C^{14}H^{12},O^4.$$

Städeler (1850). *Ann. Pharm.* 77, 27. — *J. pr. Chem.* 52, 44. — *Pharm. Centr.* 1851, 10.

Von δάμαλις, (junge Kuh) und ʼοὖρον.

Findet sich im Harn der Kühe, Pferde und Menschen. — Wird die bei der Darstellung der Taurylsäure (V. 637) durch Schütteln des öligen Gemisches von Carbolsäure, Taurylsäure, Damalursäure und Damolsäure mit kohlensaurem Natron erhaltene Lösung abgedampft und mit Schwefelsäure destillirt, so erhält man ein ähnlich wie Buttersäure riechendes Destillat, welches aus einem schweren Oel und einer sauren wässrigen Lösung desselben besteht und nach dem Kochen mit kohlensaurem Baryt ein Filtrat liefert, aus welchem zuerst beim Erhitzen schmelzende, 27,60 Proc. Baryt haltende Krystalle von *damolsaurem* Baryt, dann *damalursaurer* Baryt und zuletzt Krystalle anschiefsen, welche 44,46 Proc. Baryt halten und wohl ein Gemenge von damalursaurem Baryt mit dem Barytsalze der Buttersäure, Baldriansäure oder einer besondern Säure sind.

Die Damalursäure ist ein farbloses Oel, etwas schwerer als Wasser, riecht eigenthümlich, der Baldriansäure ähnlich. Röthet stark Lackmus. Zersetzt kohlensaures Natron.

Damalursaurer Baryt. Sehr kleine weifse Säulen, welche beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, kohlensauren Baryt von der Form der Krystalle lässt. Bläut rothes Lackmuspapier.

			Städeler.
BaO	76,6	39,16	39,19
$C^{14}H^{11}O^3$	119	60,84	
$C^{14}H^{11}BaO^4$	195,6	100,00	

Das Barytsalz gibt mit *Bleiessig* einen weifsen, aus mikroskopischen kuglich vereinigten Nadeln bestehenden Niederschlag, mit salpetersaurem Silberoxyd ein weifses, am Licht sich nicht schwärzendes Pulver.

		Bei 100°	Städeler.
14 C	84	35,74	35,38
11 H	11	4,68	4,68
Ag	108	45,96	45,70
4 O	32	13,62	14,24
$C^{14}H^{11}AgO^4$	235	100,00	100,00

Sauerstoffkern $C^{14}H^6O^6$.

Tannoxylsäure.

$$(C^{14}H^6O^{12} = C^{14}H^6O^6,O^6?)$$

Ph. Büchner (1845). *Ann. Pharm.* 53,369.

Bildung. Beim Einwirken von kalter Kalilauge auf Eichengerbsäure an der Luft.

Darstellung. Man sättigt kalte, mäfsig verdünnte Kalilauge mit Eichengerbsäure und setzt die Lösung in flachen Gefäfsen einige Tage der Luft aus, bis sie blutroth und undurchsichtig geworden ist, fällt mit Bleizucker, zieht aus dem rothen Niederschlag mit Essigsäure das kohlensaure Bleioxyd aus, wobei die Farbe schön carminroth wird, und entfernt das beigemengte gerbsaure Bleioxyd durch wiederholtes Behandeln mit Essigsäure, zuletzt durch Kochen mit verdünnter Essigsäure bis Ammoniak daraus kein gerbsaures Bleioxyd mehr fällt. Das tannoxylsaure Bleioxyd wird mit Weingeist und so viel Schwefelsäure digerirt, dass ein Theil unzersetzt bleibt; die saure Mutterlauge lässt beim Eindampfen im Wasserbade einen rothen, nicht krystallisirenden Syrup, der bei völligem Verdunsten zur braunrothen Masse eintrocknet.

Das *Bleisalz* (Darstellung s. oben) ist ziegelroth, im feuchten Zustande fast carminroth. Löst sich in kochender concentrirter Essigsäure in sehr geringer Menge mit röthlicher Farbe, worauf Ammoniak röthliche Flocken fällt.

I.			II.			BÜCHNER.
3 PbO	335,4	64,70	11 PbO	1229,8	63,76	63,59
15 C	90	17,36	56 C	336	17,42	17,59
5 H	5	0,96	19 H	19	0,98	0,94
11 O	88	16,98	43 O	344	17,84	17,88
$C^{15}H^5O^{11},3PbO$	518,4	100,00	$C^{56}H^{19}Pb^{11}O^{54}$	1928,8	100,00	100,00

Die Berechnung I. ist nach BÜCHNER; nach II. (GERHARDT, *Tr.* 3, 875) ist das Salz $= 4C^{14}H^4Pb^2O^{12},3(PbO,HO)$, wonach die Tannoxylsäure = Gallussäure + 2O wäre.

Stammkern $C^{14}H^{14}$.

Naphta $C^{14}H^{14}$.

LAURENT (1837). *Ann. Chim. Phys.* 64, 321. — *Ann. Pharm.* 25, 283. — *J. pr. Chem.* 11, 418.
PELLETIER und WALTER. *J. Pharm.* 26, 554. — *N. Br. Arch.* 24, 151. — *Pharm. Centr.* 1840, 889.

Ist im Steinöl enthalten.

Darstellung. 1. Man unterwirft Steinöl von *Amiano* einer oft wiederholten theilweifsen Destillation, indem man immer nur so lange destillirt bis $\frac{1}{3}$ übergegangen ist. Der flüchtige Theil wird über Phosphorsäure rectificirt. (Vergl. VI, 348). PELLETIER und WALTER. — 2. Man behandelt das Steinöl vor der Destillation mit Vitriolöl. PELLETIER u. WALTER. (Vergl. VI, 348). — 3. Der bei wiederholter fractionirter Destillation des brenzlichen Oels aus bituminössaurem Schiefer erhaltene flüchtigste Theil (VI, 350) wird durch Schütteln mit Vitriolöl und Rectificiren über Kalihydrat gereinigt. LAURENT.

Eigenschaften. Wasserhell, dünnflüssig. Riecht (nach 3) eigenthümlich brenzlich. Siedepunkt nach 1 = 83 bis 88°, nach 2 = 90, nach 3 = 80 bis 85°. Spec. Gew. nach 3 = 0,714, Dampfdichte nach 1 = 3,3; nach 2 = 3,42.

			LAURENT.	PELLETIER u. WALTER. nach 1.	nach 2.
14 C	84	85,74	84,76	85,11	85,4
14 H	14	14,26	14,20	14,89	13,8
$C^{14}H^{14}$	98	100,00	98,96	100,00	99,2

		Maafs.	
C-Dampf	14	5,8240	
H-Gas	14	0,9702	
Naphta-Gas	2	6,7942	
	1	3,3971	

Nach dem Siedepunkt ist die Naphta, Bd. VI, 136, als $C^{14}H^{12}$ angenommen, welches aber 87,50 Proc. und 12,50 Proc. H verlangt; bei $C^{14}H^{14}$ würde sich nach VI, 51, der Siedepunkt = 70° berechnen. L.

Zersetzungen. 1. Entflammt sich schon in einiger Entfernung von brennenden Körpern und brennt mit schöner etwas rufsender Flamme. LAURENT. — 2. Gibt mit Chlor im Sonnenlichte Salzsäure und verdickt sich. LAURENT. Wird durch unter gelindem Erwärmen eingeleitetes Chlor in ein gelbliches Oel verwandelt, schwerer als Wasser, das sich nur mit Hülfe des Dochtes entflammt, und mit Geruch nach Meerrettig verbrennt, nicht unzersetzt destillirt werden kann, aber von Säuren und Alkalien nicht verändert wird. Aehnlich verhält sich *Brom.* Iod wird von der Naphta in der Wärme reichlich aufgelöst, beim Erkalten scheidet sich das überschüssige Iod krystallisch aus, ohne dass die Naphta wesentlich verändert zu sein scheint. Bei Behandlung der Chlorverbindung mit Iodkalium entsteht eine Verbindung, welche Iod zu enthalten scheint. PELLETIER und WALTER. — 3. Wird von Salpetersäure beim Erhitzen wenig angegriffen. Bildet bei anhaltendem Erhitzen Ampelinsäure. LAURENT, PELLETIER und WALTER. Vitriolöl, Salzsäure und Kali sind ohne Einwirkung. LAURENT.

Löst sich wenig in Weingeist von 33°. Mischt sich in jedem Verhältniss mit Aether. Kautschuk schwillt darin auf und wird schmierig ohne sich zu lösen. LAURENT.

Anhang zu Naphta.

Steinöl, Bergöl, Bergbalsam, Quirinusöl, Petroleum, Bitumen candidum, Naphte, Bitumine liquide — in reinerem Zustande *Naphta* — ist im Wesentlichen ein Gemenge von mehr oder weniger flüchtigen Oelen, welche aus C und H nach gleichen Atomen zu bestehen scheinen, gewöhnlich mit *Paraffin* gemischt. — Nach PELLETIER u. WALTER sind die durch Destilliren des Steinöls mit Vitriolöl erhaltenen Naphta, Naphten und Naphthol (s. unten) fertig darin enthalten.

Das rohe Steinöl von *Amiano* von 0,836 spec. Gew. liefert bei wiederholter Rectification im Wasserbade bei sehr gelinder Hitze ungefähr 0,3 Proc. reinstes Oel von 0,753 spec. Gew. bei 16°, welches bei 70° anfängt zu kochen, aber erst bei 89° constant siedet, sich mit kaltem absolutem Alkohol in jedem Verhältniss mischt und sich in 7 Th. Weingeist von 0,835 spec. Gewicht löst, Der Dampf hat bei 20,3° eine Spannkraft von 7 Cent. Quecksilberhöhe. SAUSSURE, *Bibl. univ.* 1832, 160.

Die *Naphta von Amiano* ist bernsteingelb, von 0,84 spec. Gewicht, sehr dünnflüssig, von starkem, aber angenehmem Geruch, hält 85,67 Proc. C und 13,17 Procent H, fängt bei 125° an zu kochen, ist bei 130° in vollem Sieden, steigt dann rasch auf 270°, wo $^2/_3$ übergegangen sind. Das zwischen 270° und 300° Uebergehende ist gelber und ölig, doch noch ziemlich flüssig; über 300° geht zuerst ein Oel über, welches zur zitternden Masse erstarrt, dann eine butterartige Masse, welche nach dem Abdestilliren des Oeles Paraffin liefert; in der Retorte bleibt metallglänzende Kohle. Wird das zwischen 125 und 270° Uebergegangene wiederholt rectificirt, indem immer nur das erste Drittel der vorangegangenen Destillation genommen wird, so erhält man reine Naphta von 85° Siedepunkt, ungefähr $^1/_{20}$ des ganzen Steinöls betragend. Bei Rectification des

Destillats von höherem Siedepunkt mit Entwässerung durch Phosphorsäure gelingt es nicht, Oele von constantem Siedepunkt zu erhalten. — Wird die käufliche Naphta mit kaltem Vitriolöl gemischt, so färbt sich dieses unter schwacher Erwärmung roth, das davon decanthirte Oel, von Neuem mit Vitriolöl gemengt, erwärmt sich nicht, bleibt farblos und das Vitriolöl wird nur blassroth; wird dieses 4 bis 5mal wiederholt, bis sich das Vitriolöl nicht mehr färbt, so lässt sich das decanthirte Oel durch wiederholte Destillation in Oele von ziemlich constantem Siedepunkt scheiden, besonders leicht in die Oele, deren Siedepunkt um 90°, 115° und 190° schwankt. Vergl. *Naphta*, *Naphten* und *Naphthol*. — Also ist die Naphta von Amiano ein Gemenge von Paraffin mit wenigstens 3 Oelen: Naphta, Naphten u. Naphthol. Pelletier u. Walter (*J. Pharm.* 26, 549).

Wird ächtes weifses Steinöl mit 2 Th. Wasser und Kalk destillirt, so kocht das zuerst übergegangene $^1/_6$ bei 95,7°, wird wenig von Vitriolöl angegriffen, beim Schütteln mit Wasser geruchlos und gegen Salpetersäure indifferent; die zunächst folgenden $^3/_5$ kochen bei 172°, das Letzte steigt allmälig auf 252°, ist aber wie das Erste farblos, dünnflüssig und nicht brenzlich. Der vom Wasser getrennte Rückstand, für sich destillirt, gibt ein gelbes, bei 310° kochendes Oel, das sich in Vitriolöl zum gröfsten Theile mit brauner Farbe löst, wird immer dicker und lässt zuletzt ein braunes Oel, aus welchem kochender absoluter Weingeist Paraffin und ein unverseifbares fettes Oel auszieht; aus dem Rückstand zieht Aether ein braunes indifferentes Harz aus. Unverdorben (*Schw.* 57, 243).

Das natürliche Steinöl von *Baku* hat 0,835 spec. Gewicht und fängt bei 140° an zu kochen, lässt sich aber nicht durch oft wiederholte fractionirte Destillation in Flüssigkeiten von constantem Siedepunkt scheiden, indem das bei einer bestimmten Temperatur erhaltene Destillat bei wiederholter Destillation in Flüssigkeiten von niederem und höherem Siedepunkt zerfällt. Das so erhaltene Oel ist dünnflüssig, riecht nach dem Schütteln mit Vitriolöl, welches einen brenzlichen Geruch wegnimmt, angenehm gewürzhaft; hat 0,75 spec. Gewicht, fängt bei 80° zu kochen an, kommt aber erst bei 130° wirklich ins Sieden. — Steinöl, welches in Baku über Wasser destillirt war, roch auffallend nach Terpenthinöl, hatte 0,8 spec. Gew. und kochte bei 110°. Hess (*Pogg.* 36, 417.) — Blanchet und Sell (*Ann. Pharm.* 6, 308) erhielten bei der Destillation des persischen Steinöls mit Wasser bei öfterem Wechseln der Vorlage: 1. eine geringe Menge von 0,749 spec. Gew. und 94° Siedepunkt, farblos und von aromatischem Geruch; 2. die Hälfte des Ganzen von 138° Siedepunkt (bei wiederholter Destillation siedet das erste $^1/_3$ schon bei 118°); 3. bei 187° siedendes, aromatisch riechendes Oel; 4. wenn schon alles Wasser übergegangen ist, gelbliches, bei 220° siedendes Oel; beim Rectificiren über Kalk siedet das zuerst Uebergehende bei 215°; spec. Gewicht = 0,849. (Anal. s. VI. 350). Nach Thomson (*Thoms. Ann.* 15, 307; *Schw.* 29, 374) ist das persische Steinöl wasserhell, von 0,836 specifischem Gewicht, kocht bei 160° und färbt sich dabei dunkler, während der Siedepunkt auf 178° steigt und hält 82,2 Procent C und 14,8 Procent H. — Gregory (*J. Pharm.* 21, 536; *J. pr. Chem.* 4, 1) fand das Steinöl von *Rangoon* (Persien) dunkelbraun, mit einem Stich in's Grünliche, bei gewöhnlicher Temperatur butterartig, bei 40° flüssig, von 0,880 specifischem Gewicht, nicht unangenehm nach Blumen und Rauch riechend; bei dem Destilliren erhielt er zuerst ein dünnflüssiges, blasses, klares, angenehm riechendes, dann ein etwas dickflüssiges, blassgelbes, schwach rauchartig riechendes und zuletzt, während die Hitze bis zum Rothglühen der Retorte stieg, ein blassgelbes, bei gewöhnlicher Temperatur erstarrendes Destillat. Das zweite und dritte Destillat hielten Paraffin, welches schon Christison gefunden hatte, das erste auch Eupion.

Das *Steinöl vom Tegernsee* (Quirinusöl) ist bei durchfallendem Lichte bräunlich, bei auffallendem dunkelolivengrün, in der Kälte dickflüssig, bei 20° dünnflüssig. Spec. Gew. 0,835 bei 20,5°, riecht stark durchdringend balsamisch, schmeckt wenig. Liefert bei fractionirter Destillation: 1. ein fast farbloses, dünnflüssiges, stark nach Blumen, etwas nach Terpenthinöl riechendes, 2. ein gelbliches, schwächer riechendes, bei 9° dünnflüssiges Destillat, welches bei 6° gröfstentheils zur weichen Krystallmasse erstarrt, die, bei 0° filtrirt, auf dem Filter Paraffin zurücklässt, während der gröfste Theil durchläuft; 3. eine

rothgelbe dickliche Masse, welche aus etwas Oel, Paraffin und einer harzartigen Materie besteht; im Rückstand bleibt schwer verbrennbare Kohle. Kobell (*J. pr. Chem.* 8, 205.)

Das Steinöl von *Niebylow* bei Kalusz in Gallizien ist grünlich gelbbraun, von 0,960 spec. Gew., von Extractdicke, erst bei 61° völlig flüssig, das von *Truscawice* von gleicher Farbe, 0,890 spec. Gewicht und der Consistenz eines dünnen Syrups, lieferte bei fractionirter Destillation kein Paraffin, wurde nach dem Rectificiren durch Salpetersäure nicht gefärbt, das hierbei zuerst übergegangene Destillat, siedet bei 274°, verliert beim Behandeln mit Vitriolöl seinen widrigen Geruch, riecht angenehm blumenartig und wird roth, und liefert, wiederholt mit Vitriolöl und etwas Salpeter destillirt und mit Kali gewaschen, eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Blumengeruch, fast geschmacklos, von 0,722 spec. Gew. bei 15° und 110° Siedepunkt, von Säuren und Alkali nicht verändert. (Vielleicht Eupion). Torosiewicz (*Repert.* 55, 15). — Das Steinöl vom Mineralwasser von *Trutkowiec* kann durch wiederholte theilweise Destillation nicht von niedrigerem spec. Gew. als, 0,720 erhalten werden, kocht bei 90°, riecht angenehm und ist sehr leicht entzündlich und verbrennt mit weifser, nicht rufsender Flamme. Torosiwiecz. (*Repert.* 61, 398.)

Das aus dem asphalthaltigen Kalksteine von *Travers* durch wiederholte Destillation erhaltene Oel wird durch Schütteln mit $^1/_{10}$ Vitriolöl, Abgiefsen nach 8 Tagen, Entfernen der schwefligen Säure, Aussetzen an die Luft, Schütteln mit in 20 Th. Wasser gelöstem Aetzkali, Schütteln mit 9 Maafs Luft, dann mit 4 bis 5 Maafs Wasser, dann nach dem Decanthiren des Oels von der milchigen Flüssigkeit, wieder mit Luft und Wasser geschüttelt bis dieses nicht mehr milchig wird, so geruchlos wie ein fettes Oel. Saussure. — Wird das *brenzliche Oel aus bituminösem Schiefer* destillirt, so fängt das Sieden bei 100° an und steigt allmälig auf 300°, werden die Destillate von 20° auf 20° fractionirt und diese wieder für sich destillirt, so lässt sich doch kein Oel von constantem Siedepunkt erhalten, indem der Siedepunkt bei jedem von Anfang bis zu Ende nur um 5° zunimmt. Das flüchtigste hat 80 — 85° Siedepunkt (s. VI, 347), das von 118 — 128° ist diesem sehr ähnlich, liefert, mehrmals mit concentrirter Salpetersäure destillirt, ein farbloses Oel, dessen Siedepunkt zwischen 120 und 122° liegt, und vielleicht $C^{18}H^{18}$ ist (s. dieses). Der bei 169° siedende Theil scheint mit Eupion identisch zu sein. Laurent. (*Ann. chim. phys.* 64, 321). [$C^{30}H^{36}$, dessen Siedepunkt sich zu 165° berechnet? L.] Vergl. Völkel (*Ann. Pharm.* 87, 139).

Um das käufliche Steinöl zu reinigen, schüttelt Böttger 2 Pfd. mit 4—6 Unz. rauchendem Vitriolöl und lässt es damit verschlossen unter öfterm Umschütteln stehen, wobei die fremden Stoffe verkohlt werden. Beim Oeffnen dringt viel schweflige Säure heraus, das wasserhelle Oel wird mit einem Heber abgenommen, wiederholt mit Wasser und darauf mit 3 Unz. erbsengrofsen Stücken von Aetzkalk geschüttelt und decanthirt. Das so erhaltene Oel eignet sich zur Aufbewahrung von Kalium und Natrium (*Ann. Pharm.* 25, 100.)

Analysen von Steinöl.

	Saussure.		Thomson.	Ure.	Herrmann.
	a.	b.			
C	87,21	85,65	82,2	82,08	85,71
H	12,79	13,31	14,8	12,31	14,29
	100,00	98,96	97,0	94,39	100,00

	Dumas.	Blanchet u. Sell.		Fownes.
		a.	b.	
C	85,92	83,88	86,43	85,83
H	12,12	14,29	13,06	12,80
	98,04	98,17	99,49	98,63

	Hess.			Pelletier u. Walter.				
	a.	b.	c.	a.	b.	c.	d.	e.
C	79,82 bis 81,82	84,20	85,85	85,58	85,3	84,5	85,8	85,5
H	13,50 — 13,20	14,27	14,51	13,17	13,4	13,4	13,3	13,4
	93,32 95,02	98,47	100,36	98,75	98,7	97,9	99,1	98,9

SAUSSURE analysirte das Steinöl von Amiano a. durch Verpuffen des Dampfes mit Sauerstoffgas, b. indem er den Dampf des im Wasserbade rectificirten Steinöls durch eine mit Kupferdrehspähnen gefüllte Röhre leitete, wobei er Kohle und ein brennbares Gas erhielt. THOMSON verbrannte mit Kupferoxyd rohes, HERRMANN rectificirtes Steinöl aus Persien von 0,76 spec. Gewicht (*Pogg.* 18, 386); DUMAS' persisches Steinöl hatte so lange mit Kalium gestanden, bis dieses vollkommen blank blieb. (*Ann. chim. phys.* 50, 239). Das von BLANCHET und SELL analysirte Oel a. war bei 94°, b. bei 215° übergegangen (VI, 349); HESS untersuchte a. das erste Destillat von rohem Steinöl, b. in Baku über Wasser destillirtes, c. bei der fractionirten Destillation (vergl. VI, 349) übergegangenes, durch Schütteln mit Salpetersäure, dann mit Kalilauge, dann mit Vitriolöl gereinigtes Steinöl; PELLETIER u. WALTER untersuchten a. rohes Steinöl von Amiano, das bei 125° anfing zu kochen, b. den zwischen 100 und 115°, c. den zwischen 115 und 120°, d. den zwischen 120 und 130°, e. den zwischen 140 und 150° siedenden Theil.

Zersetzungen des Steinöls. 1. Liefert, durch eine glühende Porzellanröhre geleitet, sehr dichte, metallglänzende Kohle, brenzliches Oel, welches eine krystallische Substanz gelöst hält, und Gase. — 2. Naphta von Amiano mit Sauerstoffgas in einer Glocke über Quecksilber hingestellt, hatte nach einem Jahre nichts absorbirt, nach 6 Jahren hatte 1,62 Grm. = 2,145 CCm., 9,4 CCm. absorbirt und 1,3 CCm. Kohlensäure gebildet; das Oel war noch farblos, hatte aber an den Wänden einen festen Ueberzug abgesetzt und auf dem Quecksilber einen feinen Staub von Schwefelquecksilber. SAUSSURE (*Pogg.* 25, 370; *Ann. Pharm.* 3, 157). — Wird an der Luft im Licht nur sehr langsam verändert und verhärtet zu einer Substanz, die kein Asphalt ist. Das mit Steinöldampf gesättigte Sauerstoffgas verpufft durch den electrischen Funken nur bei Zusatz von mehr Sauerstoffgas unter heftiger Explosion. — Verbrennt an der Luft mit weifser stark rufsender Flamme. SAUSSURE. — 3. Bildet mit *Chlor*-Gas Salzsäure und eine rauchende, leichter in Weingeist lösliche und durch Säuren leichter zersetzbare Flüssigkeit von 0,884 spec. Gew. SAUSSURE. Gereinigtes Steinöl von Baku bildet bei der Sättigung mit Chlorgas viel Salzsäure und eine chlorhaltige Flüssigkeit HESS. Bildet mit Chlorgas nur wenig Salzsäure, ohne dass das Oel Chlor zurückhält. SERULLAS. — 4. *Iod* wirkt schon in der Kälte heftig auf Steinöl. GUYOT (*J. chim. med.* 12, 487). Mit *Chlorjod* erhitzt sich das Steinöl stark unter Ausscheidung von Iod und starker Entwicklung von Salzsäuregas, indem ein Theil des Wasserstoffs durch Chlor substituirt wird; die halbfeste Masse lässt nach dem Behandeln mit Kali, welches das Iod aufnimmt, eine hellgelbe Flüssigkeit, schwerer als Wasser, auf welcher weifsliche Flocken schwimmen. Sowohl die Flüssigkeit als die Flocken geben, durch Auflösen in Weingeist gereinigt, beim Durchlaufen durch ein glühendes Rohr, Kohle, Kohlenwasserstoff und viel Salzsäure. SERULLAS (*Ann. chim. phys.* 25, 313). — 5. Rauchende *Salpetersäure* ertheilt der Naphta von Amiano nur eine gelbliche Farbe ohne weitere Zersetzung. SAUSSURE. Concentrirte und rauchende Salpetersäure wirkt auf rectificirtes Steinöl wenig ein. Trägt man Steinöl allmälig in durch eine Kältemischung abgekühlte Salpeterschwefelsäure und lässt es unter häufigem Umrühren mehrere Tage darin, so zeigt das Oel nach dem Waschen mit Wasser und zuletzt mit verdünntem kohlensauren Natron, die Eigenschaften des Nitrobenzins. Vor dem Waschen mit kohlensaurem Natron wird der Bittermandelölgeruch durch einen durchdringenden Geruch verdeckt. — Es scheint, als ob der flüchtigste Theil des Steinöls vorzugsweise das dem Nitrobenzin ähnliche Oel liefert. — Bei Anwendung von nicht rectificirtem Steinöl bildet sich noch ein braunes Harz von durchdringendem Moschusgeruch. R. WAGNER (*Polyt. Journ.* 136, 311). Vergl. WARREN de la RUE (*Repert. of. Pat. Invent.*, Juli 1855, 57). — Der zwischen 80 und 150° siedende Theil des Schieferöls gibt beim Erhitzen mit Salpetersäure Ampelinsäure (VI., 215). LAURENT. — 6. *Chromsäure* wirkt auf Steinöl heftig oxydirend. — Wird die Glühlampe mit Amianthdocht mit Steinöl befeuchtet, so entflammt sich dieses durch darauf gestreute Chromsäure und bringt das entstandene Chromoxyd in heftiges Glühen, wie bei der Anwendung von Weingeist (IV., 584). BÖTTGER. — 7. *Vitriolöl* wirkt nur beim Erhitzen wenig zersetzend auf die Naphta von Amiano. SAUSSURE. Wird das erste Destillat des Steinöls von Tegernsee mit ½ Vitriolöl

gemischt, auf 100° erwärmt, wodurch die Säure dunkelblau und das Oel blass-amethystroth wird und nach dem Erkalten das klare Oel decanthirt, so riecht es stark nach schwefliger Säure, trübt sich bei längerem Stehen oberflächlich und gibt wenig röthlich-braunen Bodensatz; decanthirt, mit Kalilauge geschüttelt, darauf mit $^3/_4$ seines Gewichts Vitriolöl und $^1/_5$ Salpeter destillirt, lässt es in der Retorte eine dicke schwarzbraune Masse, und liefert ein fast farbloses, stark nach schwefliger Säure riechendes Destillat, welches beim Schütteln mit Kalilauge stärker gelb wird, darauf beim Digeriren mit Vitriolöl dieses dunkelbraun färbt, und selbst amethystroth, durch Schütteln mit Kali aber entfärbt wird. Riecht angenehm blumenartig und nach Terpenthinöl, schmeckt sehr gewürzhaft, ist dünnflüssig, von 0,778 spec. Gew., kocht zwischen 94 und 96°, bei 26,7″ Barometer, brennt mit rufsender Flamme, färbt concentrirte Salpetersäure bei schwachem Erwärmen und entwickelt rothe Dämpfe, bräunt allmälig erwärmtes Vitriolöl. Der vom Paraffin abfiltrirte flüssige Theil des zweiten Destillats lässt, bis auf $^1/_4$ abdestillirt, als Rückstand ein dickes braunes Oel, welches sich schwer in kochendem Weingeist löst; die Lösung scheidet beim Erkalten Oel und etwas Paraffin ab; das gelbliche, durchdringend, wie ranziges Fett riechende Destillat, mit $^1/_2$ Vitriolöl geschüttelt, wird gröfstentheils in eine schwarze Masse verwandelt, während etwas Oel zurückbleibt, die schwarze Masse, durch Wasser von der Schwefelsäure befreit, löst sich theilweise, eine moderartige Substanz lassend, in kochendem Wasser, die Lösung liefert beim Abdampfen eine glänzende spröde Masse, welche beim Erhitzen Ammoniak entwickelt, Lackmus röthet, sich in Wasser, Salpetersäure und wässrigem Weingeist löst und Metallsalze fällt; das Oel, mit heifser concentrirter Kalilauge behandelt, gibt bei der Destillation als erstes $^1/_3$ ein gelbliches, wie ranzige Butter riechendes Oel von 0,812 spec. Gew. bei 20°, welches Salpetersäure und Vitriolöl dunkelroth färbt und beim Erwärmen davon zersetzt wird, schwer in kochendem Weingeist gelöst wird, beim Erkalten sich wieder ausscheidend. KOBELL.

Verbindungen. 1. Wasser nimmt den Geruch des Steinöls an, ohne etwas aufzulösen. Das Steinöl von Amiano löst in der Wärme $^1/_{14}$ Phosphor und $^1/_{12}$ Schwefel auf, die beim Erkalten meist krystallisch niederfallen. — Es nimmt höchstens $^1/_8$ Iod auf. Es absorbirt $2^1/_2$ Maafs salzsaures und ebensoviel Ammoniakgas. SAUSSURE. Absorbirt wenig Fluorsiliciumgas. BERZELIUS. Mischt sich in jedem Verhältniss mit tropfbarer Kohlensäure. THILORIER. Absorbirt reichlich ölbildendes Gas. HESS. (*Pogg.* 36, 426.)

Mischt sich mit absolutem Weingeist in jedem Verhältniss; löst sich in 5 Th. Weingeist von 41° *Beaumé* und in 8 Th. von 36° *Beaumé* bei 12°. Mischt sich mit Aether und flüchtigen Oelen in jedem Verhältniss. SAUSSURE. — Gibt in Berührung mit Weingeist und Salpetersäure nach 8 Wochen keine Krystalle. L. — Das bei der Destillation von Steinöl zuletzt übergehende, brenzlich, dem Wachsöl ähnlich riechende Oel von 0,87 — 0,93 spec. Gew. gibt beim Schütteln mit $^1/_2$ Maafs Salpetersäure von 1,36 ein trübes Gemisch, welches sich wenig dunkler färbt und einen Theil der Salpetersäure klar und gelb nach unten abscheidet, mit 2 Maafs Vitriolöl ein dunkelbraunes Gemisch, über welches sich nach 2 Tagen wasserhelles Oel erhebt. Löst sich in der Wärme in 100 Th. Weingeist von 0,855, beim Erkalten sich zum gröfsten Theil wieder ausscheidend und in 2 Th. Aether von 0,75. ANTHON (*Repert.* 54, 77).

REICHENBACH (*Schw.* 69, 19) destillirte 50 Kilogr. gröblich verkleinerte Schwarzkohle von *Ortawane* bei Brünn, mit Wasser, so lange noch Oel mit dem Wasserdampfe überging, und wiederholte diese Operation 8mal und erhielt so aus 400 Kilogr. 150 Grm. Oel. Das so erhaltene *Steinkohlenöl* ist durchsichtig, grünlichgelb, siedet bei 167°, spec. Gew. = 0,836; riecht und schmeckt wie Steinöl. Verändert sich nicht an der Luft und im Licht. Brennt ohne Docht mit heller rufsender Flamme. Mit Iod unter eine Glocke gestellt, zieht es Ioddampf an, wird braunroth, dann trübe und klärt sich dann unter Absatz einer dunkeln öligen Iodverbindung. Löst sich in kalter Salpetersäure von 1,35, wird röthlich und klärt sich unter Ausscheidung eines graubraunen Absatzes. Verhält sich gegen Vitriolöl und Kalium wie Steinöl. Löst sich nicht in Kalilauge von 1,36 sp. Gew., doch bilden sich unter dem Oel nach einiger Zeit gelbrothe Tropfen. Löst sich nicht in Wasser, theilt ihm aber seinen Geruch mit. Löst sich in 9 Th. Weingeist von 0,84 sp. Gew. und leicht in Aether. Verhält sich gegen Kautschuk u. Harze wie Steinöl.

Oenanthylen $C^{14}H^{14}$.

Bouis (1855). *N. Ann. chim. phys.* 44, 89.

Wird durch wiederholte Destillation des Oenanthols über wasserfreier Schwefelsäure erhalten.

Farbloses auf dem Wasser schwimmendes Oel, wie Prone riechend, (Oleen, V, 810); siedet bei 50°, der Siedepunkt bleibt aber nicht constant.

			Bouis.
14 C	84	85,71	85,38
14 H	14	14,29	14,30
$C^{14}H^{14}$	98	100,00	99,68

[Stimmt in Allem mit Prone überein; der nach IV, 136, für $C^{14}H^{14}$ berechnete Siedepunkt ist 70°. L.]

Löst sich leicht in Weingeist.

Oenanthol $C^{14}H^{14}O^2 = C^{14}H^{14},O^2$.

Bussy u. Lecanu (1827). *J. Pharm.* 13, 62.
Bussy. *N. J. Pharm.* 8, 321. — *Compt. rend.* 21, 84. — *J. pr. Chem.* 37, 92. — *Pharm. Centr.* 1846, 169.
Williamson. *Ann. Pharm.* 61, 38. — *Pharm. Centr.* 1847, 297.
Tilley. *Phil. mag. J.* 33, 81. — *Ann. Pharm.* 67, 105. — *J. pr. Chem.* 45, 306. — *Pharm. Centr.* 1848, 645.
Bertagnini. *Ann. Pharm.* 85, 281.
Bouis. *N. Ann. chim. phys* 44, 87.

Oenanthylaldid. Oenanthal. Oenanthylwasserstoff. Oenanthylhydrür.

Bildung. Bei der trocknen Destillation des Ricinusöls.

Darstellung. 1. Das bei der trocknen Destillation des Ricinusöls erhaltene gelbe ölige Destillat wird von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, mit 5 bis 6 Maafs Wasser destillirt; das aus Oenanthol, mit etwas Akrolein, Oenanthylsäure und öligen fetten Säuren bestehende Destillat mit 6 Gewichtstheilen Wasser geschüttelt, welches das meiste Akrolein auszieht, wieder mit reinem Wasser destillirt, bis kein öliger Rückstand mehr bleibt, das Destillat mit schwachem Barytwasser geschüttelt, bis es nicht mehr sauer reagirt, decanthirt, destillirt und das über 155° — 158° Uebergehende aufgesammelt (unter 150° geht Akrolein mit über). Das so erhaltene reine Oenanthol wird durch Chlorcalcium entwässert. Bussy, Williamson. — 2. Tilley erhitzt das durch Destilliren im Wasser gereinigte Oenanthol im Wasserbade auf 100° und leitet Kohlensäure hindurch, bis aller Geruch nach Akrolein verschwunden ist, destillirt darauf im Oelbade bei 155° und trocknet durch Chlorcalcium. — 3. Man schüttelt das Product der trockenen Destillation des Ricinusöls mit einer Lösung von kohlensaurem Kali, wobei eine Lösung entsteht, welche zum Sieden erhitzt, das Oenanthol an der Oberfläche ausscheidet; dieses wird abgenommen, bei gelinder Wärme mit mäfsig concentrirter Lösung von zweifach schwefligsaurem Natron behandelt, wobei das Oenanthol sich löst, eine ölartige, schwach nach fettem Oel riechende Flüssigkeit lassend. Beim Erkalten scheidet sich krystallisches schwefligsaures Oenanthol-Natron aus, welches getrocknet und mit warmem, Salzsäure oder Schwefelsäure haltendem Wasser zersetzt wird. Bertagnini.

Eigenschaften. Wasserhell, sehr dünnflüssig. Sp. Gew. = 0,827. Von starkem, nicht unangenehmem Geruch und anfangs süfsem, dann anhaltend scharfem Geschmack. Bricht stark das Licht. Kocht zwischen 155 und 158°, BUSSY; 155 und 156°, WILLIAMSON. Bei 155°, TILLEY. Dampfdichte = 4,139, BUSSY; 4,08 bis 5,01, BOUIS.

			BUSSY.	WILLIAMSON.	TILLEY.
14 C	84	73,68	73,49	73,40	73,81
14 H	14	12,28	12,28	12,40	12,60
2 O	16	14,04	14,23	14,20	13,59
$C^{14}H^{14}O^2$	114	100,00	100,00	100,00	100,00

	Maafs.	
C-Dampf	14	5,8240
H-Gas	14	0,9702
O-Gas	1	1,1093
Oenanthol-Dampf.	2	7,9035
	1	3,9517

Isomer mit Butyron. Kann nach TILLEY wegen der Zersetzung durch Kali und durch Salzsäure und Weingeist (9 u. 10) als $C^{14}H^{15}O,C^{14}H^{13}O^3$ betrachtet werden; wogegen aber der Siedepunkt und die Dampfdichte sprechen. (Dasselbe ist VI. 15 zu berücksichtigen.) L.

Zersetzungen. 1. Bei anhaltender Destillation steigt der Siedepunkt und der Rückstand in der Retorte zeigt einen gröfseren C-Gehalt. TILLEY. BOUIS. — 2. Absorbirt an der Luft Sauerstoff und wird sauer; beim Schütteln mit Sauerstoffgas kann es bis zu 10 Proc. absorbiren; die Absorption erfolgt noch rascher beim Erhitzen bis nahe zum Kochen. BUSSY. — 3. Wird Oenanthol unter Abkühlung allmälig mit so viel *Brom* vermischt, dass die braunrothe Farbe nicht wieder verschwindet und wiederholt mit Wasser destillirt, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche beim Trocknen durch Chlorcalcium oder über Vitriolöl sich bräunt und, durch Stehen über Aetznatron von aufgelöstem Hydrobrom befreit, 40,90 Proc. C, 6,53 Proc. H und 44,6 bis 45,7 Proc. Br hält ($C^{14}BrH^{13}O^2$ verlangt 43,5 Proc. C, 6,7 Proc. H und 41,4 Proc. Br.). Bei der Destillation mit Wasser bleibt in der Retorte ein braunes Harz. Wird Oenanthol mit *Iod* und *Phosphor* versetzt, so ensteht eine heftige Explosion. LIMPRICHT. — 4. Wird durch kalte gewöhnliche Salpetersäure in Metönanthol übergeführt, beim Destilliren mit 2 Th. eines Gemisches von 1 Maafs concentrirter Salpetersäure und 1 Maafs Wasser allmälig in Oenanthylsäure verwandelt. BUSSY. Das Destillat hält noch geringe Mengen von 2 andern flüchtigen Säuren [wohl Capronsäure L.] und ein Oel, welches erhalten wird, wenn man das saure Destillat mit Baryt sättigt und darauf destillirt; es ist leichter als Wasser, vom Geruch des französischen Zimmet und wird an der Luft sauer, also vielleicht Zimmtöl [aber Zimmtöl ist schwerer als Wasser. GM.] Neben der Oenanthylsäure entsteht Oxalsäure und ein rothgelbes, in Weingeist lösliches Harz. BUSSY. Beim Erhitzen mit 2 Th. concentrirter Salpetersäure wird das Oenanthol unter starker Entwicklung rother Dämpfe gröfstentheils zerstört. BUSSY. Lässt man Oenanthol tropfenweise in eine Retorte mit starker Salpetersäure fallen, so destillirt unter heftiger Einwirkung ein Gemisch von Nitracrol (V, 181), Oenanthylsäure, Capronsäure und Salpetersäure; die Flüssigkeit in der Retorte hält

Oenanthylsäure u. Capronsäure. TILLEY. — 5. Gibt mit *Chlor* Salzsäure und Chlorönanthol. WILLIAMSON. — 6. Oenanthol auf krystallisirte *Chromsäure* getröpfelt, entflammt sich unter heftiger Explosion; verdünnte Chromsäure verwandelt das Oenanthol in Oenanthylsäure. BUSSY. — 7. Gibt mit rauchendem Vitriolöl eine gepaarte Säure, welche mit Baryt, Kalk und Bleioxyd in perlglänzenden Blättchen krystallisirende Salze bildet. BOUIS. — 8. Gibt bei wiederholtem Destilliren über wasserfreier Phosphorsäure Oenanthylen. BOUIS. — 9. Erwärmt sich bedeutend mit *Fünffachchlorphosphor*; das Destillat, wiederholt mit Wasser destillirt und über Vitriolöl und Aetznatron getrocknet, hält 53,98 Proc. C; 8,70 Proc. H. und 31,00 Proc. Cl., welches (wohl nur zufällig) der Formel $C^{20}H^{18}Cl^2O^2$ entspricht. LIMPRICHT. — 10. Oenanthol auf geschmolzenes *Kalihydrat* getröpfelt, bildet unter Wasserstoffentwicklung önanthylsaures Kali. ($C^{14}H^{14}O^2+KO,HO=C^{14}H^{13}KO^4+2H$). TILLEY. — Gibt beim Erwärmen mit 2—6 Th. Kalihydrat sog. Oenanthylwasserstoff. TILLEY. — Verdünnte Kalilauge ist ohne Wirkung auf Oenanthol, concentrirte, Kalihydrat und Barythydrat erhitzen sich damit, verwandeln es in önanthylsaures Salz und ein nach Anis oder, wenn die Hitze stärker war, brenzlich riechendes Oel. BUSSY. — Oenanthol erwärmt sich bedeutend mit concentrirtem wässrigem Kali, indem önanthylsaures Salz und ein Oel entsteht, welches, für sich destillirt, zersetzt wird, und, mit Wasser gewaschen oder nach der Destillation mit Wasser 76,4 Pr. C und 12,4 Pr. H hält, also kein Oenanthylalkohol ist. Beim Erwärmen mit weingeistigem Kali liefert Oenanthol Oenanthylsäure und ein Oel, welches, durch Chlorcalcium getrocknet, 77,1 Proc. C und 12,7 Pr. H hält. WILLIAMSON. LIMPRICHT erhielt bei mehrstündigem Erwärmen von Oenanthol mit weingeistigem Kali önanthylsaures Kali und ein Oel, welches sich nicht unzersetzt destilliren lies, indem der Siedepunkt bald über 300° stieg. Beim Destilliren mit Wasser enthielt das zuerst übergehende Oel nach dem Trocknen mit Chlorcalcium 82,38 Proc. C und 13,67 Proc. H; das darauf folgende 83,43 Proc. C und 13,43 Proc. H. Bei 18stündigem Kochen von Oenanthol mit weingeistigem Kali entstand önanthylsaures Kali und ein gelbes syrupdickes Oel, von welchem beim Destilliren mit Wasser nur Spuren übergingen. — BOUIS fand in dem zwischen 120° und 140° übergehenden Theil des durch Einwirken von Kalihydrat erhaltenen Oels 83,70 Proc. C und 14,37 Proc. H.

11. In einer weingeistigen Lösung von Oenanthol wird durch Einwirken von *Salzsäure*-Gas Oenanthylvinester gebildet. TILLEY. — 12. Oenanthol reducirt *salpetersaures Silberoxyd*; versetzt man Oenanthol mit Ammoniak und fügt salpetersaures Silberoxyd zu, so entsteht ein weifser Niederschlag, welcher beim Erhitzen unter Versilberung des Gefäfses reducirt wird. BUSSY.

Verbindungen. *Mit Wasser.* a. *Oenantholhydrat.* Feuchtes Oenanthol scheidet bei 5 bis 6° farblose Krystalle aus, welche zwischen Papier ausgepresst, eine spröde, dem Kampher ähnliche, wie Oenanthol riechende Masse geben, die in Weingeist und in Essigsäure, nicht in Wasser löslich ist. BUSSY u. LECANU, BUSSY.

			BUSSY.
14 C	84	68,29	68,28
15 H	15	12,19	12,26
3 O	24	19,52	19,46
$C^{14}H^{14}O^2+Aq.$	123	100,00	100,00

b. Oenanthol löst sich nur sehr wenig in Wasser, ihm seinen Geruch ertheilend.

Oenanthol-Ammoniak. Oenanthol absorbirt reichlich trockenes Ammoniakgas, erhitzt sich dabei und wird dickflüssig, indem sich Krystalle zu bilden scheinen, wird darauf aber wieder dünnflüssig. Tilley, Limpricht. In der ätherischen Lösung bilden sich beim Einleiten von Ammoniakgas keine Krystalle. Limpricht.

Mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak. 1. Man löst Oenantholammoniak in starkem Weingeist und sättigt die Lösung mit schwefligsaurem Gas. Es scheidet sich ein krystallisches Pulver, oder, wenn die Lösung verdünnter ist, deutliche Krystalle aus. Tilley. — 2. Man schüttelt Oenanthol mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak und löst das Product in kochendem Weingeist, woraus sich die Verbindung beim Erkalten und Abdampfen krystallisch ausscheidet. Bertagnini. Kleine weifse Säulen. Tilley. Weniger krystallisch, als die Kali- und Natronverbindung, wenig löslich in Wasser. Bertagnini.

			Tilley.
14 C	84	43,1	
N	14	7,1	6,8
17 H	17	8,7	
2 S	32	16,4	16,8
6 O	48	24,7	
$C^{14}H^{14}O^2,NH^3,2SO^4$	195	100,00	

Schmilzt beim Erwärmen auf Platinblech, gibt weifse Nebel, schwärzt sich und verbrennt mit Flamme und Geruch nach Oenanthol. Wird in Berührung mit Wasser oder in wässriger oder weingeistiger Lösung allmälig zersetzt, zerfällt rascher beim Erhitzen mit Wasser in Oenanthol und zweifach-schwefligsaures Ammoniak. Noch schneller wird diese Zersetzung durch Säuren bewirkt. Tilley.

Mit zweifach-schwefligsaurem Kali. Beim Schütteln von Oenanthol mit zweifach-schwefligsaurem Kali von 28 bis 30° B. entsteht ein allmälig krystallisch werdender Brei, welcher nach dem Trocknen und Lösen in Weingeist kleine Nadeln liefert. Löst sich in warmem zweifach-schwefligsaurem Kali. Bertagnini.

Mit zweifach-schwefligsaurem Natron. Beim Schütteln des rohen Destillations-Productes des Ricinusöls mit zweifach-schwefligsaurem Natron von etwa 27° B. bildet sich ein dicker Krystallbrei; aus einer Auflösung von Oenanthol in warmem verdünnten schwefligsauren Natron scheidet sich die Verbindung in Krystallen aus. Beim Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist scheiden sich Krystallblättchen aus, die bald die ganze Flüssigkeit erfüllen; diese werden ausgepresst, mit kaltem Weingeist gewaschen, bis sie nicht mehr nach Akrolein riechen und um sie von etwas schwefelsaurem Salz zu befreien, aus heifsem Wasser umkrystallisirt. — Bildet aus Weingeist krystallisirt, stark glänzende, zusammengewachsene Blättchen, die aus Wasser krystallisirt, weifs und perlglänzend sind. Fettig anzufühlen. Riecht schwach nach Oenanthol. Bertagnini.

				Bertagnini.
14 C		84	35,59	35,77
17 H		17	7,20	7,17
2 S		32	13,55	13,47
NaO		31	13,13	13,19
9 O		72	30,53	30,40
$C^{14}H^{14}O^2$,NaO,$2SO^4$+3 Aq		236	100,00	100,00

Wird von Brom und Chlor in der Kälte, von Iod erst in der Wärme zersetzt. Die wässrige Lösung scheidet beim Erhitzen Oenanthol aus; durch Zusatz von Säuren oder Alkalien wird die Zersetzung beschleunigt, in der Kälte wird die Zersetzung durch Säuren nicht bewirkt. Löst sich leicht in Wasser und warmem, nicht in kaltem Weingeist. Die wässrige Lösung gibt mit Baryt-, Bleioxyd- und Silberoxyd-Salzen reichliche Niederschläge, welche Oenanthol chemisch gebunden halten. Bertagnini.

Oenanthol mischt sich in allen Verhältnissen mit *Weingeist* und *Aether*.

Metönanthol.

$C^{14}H^{14}O^2$ (oder $C^{28}H^{28}O^4$?)

Bussy. *N. J. Pharm.* 8, 321. — *J. pr. Chem.* 37, 96. — *Pharm. Centr.* 1846, 170.

Schüttelt man 1 Th. Oenanthol mit 2 Th. gewöhnlicher Salpetersäure bei 0°, so färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend rosenroth; giefst man das Gemisch nach 24 Stunden in eine Schale, so bildet sich an einem kühlen Ort auf der Oberfläche eine schöne, dem salpetersauren Ammoniak ähnliche Krystallisation, bisweilen gesteht das Ganze zu einer weichen fettähnlichen Masse. Nach dem Abgiefsen der Säure und dem Auspressen zwischen Fliefspapier erhält man eine harte und spröde Masse, die nach wiederholtem Schmelzen in heifsem Wasser neutral ist.

Bei + 5 bis 6° fest, weifs, geruchlos. Schmilzt zu wasserhellem Oel, welches erst über 230° kocht; gesteht nach dem Erhitzen zum Kochen in der Kälte erst nach längerer Zeit.

			Bussy.
14 C	84	73,68	73,62
14 H	14	12,28	12,27
2 O	16	14,04	14,11
$C^{14}H^{14}O^2$	114	100,00	100,00

[Verhält sich wohl zum Oenanthol wie Benzoin zum Bittermandelöl. L.]

Wird, mehrere Tage bei 10 — 12° hingestellt, flüssig und wird, noch längere Zeit in dieser Temperatur erhalten, in der Kälte nicht wieder fest, selbst nicht bei — 12 — 15° und erstarrt erst wieder, wenn es längere Zeit einer, wenn auch nur mäfsigen Kälte ausgesetzt wird.

Das Metönanthol löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, mehr in kochendem Weingeist, beim Erkalten gröfstentheils krystallisirend.

Sogenannter Oenanthylwasserstoff.
$C^{14}H^{14}O$ oder $C^{26}H^{26}O^2$.

Tilley (1848). *Ann. Pharm.* 67, 110.

Bildung und Darstellung. Man giefst 1 Th. Oenanthol auf 5 bis 6 Th. Kalihydrat und lässt die Mischung verschlossen stehen, erwärmt auf 120°, wo die Flüssigkeit dick wird und setzt viel Wasser zu; das zurückbleibende Oel, von allem in Wasser Löslichem befreit, wird mit Wasser destillirt, wobei es sehr langsam übergeht, so dass erst nach mehreren Tagen die Destillation vollendet ist.

Eigenschaften. Farbloses, leicht flüssiges Oel, riecht schwach nach Citronen. Siedet bei 220°, färbt sich aber hierbei und verändert seinen Geruch.

I.			II.			Tilley.	
26 C	156	78,79	14 C	84	79,24	79,28	79,43
26 H	26	13,13	14 H	14	13,21	13,34	13,38
2 O	16	7,88	O	8	7,55	7,38	7,19
$C^{26}H^{26}O^2$	198	100,00	$C^{14}H^{14}O$	106	100,00	100,00	100,00

Ist vielleicht ein Keton. Gm. Also wohl = $C^{26}H^{26}O^2$ (s. Berechn. I.) L. Die Berechnung II. ist nach Tilley's Formel.

Zersetzungen. 1. Brennt mit heller, wenig rufsender Flamme. Lässt sich schwer mit Kupferoxyd verbrennen; Tilley's Analysen sind daher mit besondern Vorsichtsmafsregeln gemacht. — 2. Löst sich beim Eintröpfeln in starke Salpetersäure und oxydirt sich rasch zu Oenanthylsäure ohne Nebenproduct, doch langsamer als Oenanthol. — 3 Beim Erhitzen mit Kali entwickelt sich Wasserstoff und es entsteht Oenanthylsäure und ein pechartiger Körper; die Zersetzung findet langsam statt.

Oenanthylsäure.
$C^{14}H^{14}O^4 = C^{14}H^{14},O^4$.

Laurent (1837) *Ann. Chim. Phys.* 66, 173. — *Pharm. Centr.* 1838, 280.
Tilley. *Ann. Pharm.* 39, 160. — *J. pr. Chem.* 24, 237. — *Pharm. Centr.* 1841, 837. — *Ann. Pharm.* 67, 106. — *Pharm. Centr.* 1848, 645.
Bussy. *N. J. Pharm.* 8, 329. — *J. pr. Chem.* 37, 96. — *Pharm. Centr.* 1846, 170.
Schneider. *Ann. Pharm.* 70, 112. — *Pharm. Centr.* 1849, 476.
Arzbächer. *Ann. Pharm.* 73, 200. — *Pharm. Centr.* 1850, 274.
Brazier u. Gossleth. *Ann. Pharm.* 76, 268. — *Pharm. Centr.* 1851, 291.

Zuerst von Laurent in nicht reinem Zustande als *Acide azoléique* dargestellt; von Berzelius *Aboléinsäure* genannt. Findet sich im Fuselöl des aus Reis oder Mais erhaltenen Spiritus. Wetherill. (*Chem. Gaz.* 1853, 282.)

Bildung. Bei der Oxydation des Oenanthols an der Luft und in Sauerstoffgas. Beim Kochen von Oenanthol mit Salpetersäure, Bussy, Tilley; oder Chromsäure, Brazier und Gossleth; beim Kochen von Ricinusöl mit verdünnter Salpetersäure, Tilley, oder Chromsäure, Arzbächer. Beim Erhitzen des aus Ricinusöl erhaltenen Destillats mit Salpetersäure. Schneider (*Ann. Pharm.* 70, 112), oder von Oelsäure starker Salpetersäure. Laurent, Redtenbacher (*Ann. Pharm.* 59, 41). Beim Einwirken von Kali auf Oenanthol (VI, 355).

Darstellung. 1. Man destillirt 1 Theil Oenanthol mit 2 Theilen eines Gemisches von 1 Maafs starker Salpetersäure mit 2 Maafs Wasser bis der gröfste Theil übergegangen ist, sättigt das von dem sauren

Wasser abgegossene ölige Destillat mit Barytwasser, dampft zum Krystallisiren ab, und zersetzt das auskrystallisirte Barytsalz durch verdünnte Schwefelsäure oder Phosphorsäure, wo sich die Oenanthylsäure als farblose Flüssigkeit erhebt. Wird der in der Retorte gebliebene Rückstand mit Wasser gewaschen, welches Salpetersäure und Oxalsäure auszieht, und mit Barytwasser neutralisirt, so erhält man auch noch önantholsauren Baryt. BUSSY. — 2. Wird Oenanthol mit starker Salpetersäure destillirt und das Destillat mit Wasser gemischt, so sinkt Nitracrol in schweren Tropfen nieder, während sich über der wässrigen Säure ein öliges Gemisch von Oenanthylsäure und Capronsäure erhebt; wird dieses durch Destilliren mit Wasser gereinigt, mit Baryt neutralisirt, (die eintretende gelbe Färbung rührt von etwas Nitrocholsäure her) das Gemenge der beiden Barytsalze wiederholt umkrystallisirt und die wässrige Lösung bis zur Krystallhaut eingedampft, so krystallisirt zuerst der önanthylsaure Baryt in lanzettförmigen Blättchen heraus. Die Mutterlauge wird wieder abgedampft und erkalten lassen, bis diesem Krystallbrei sich büschelförmige Krystalle des capronsauren Baryt beimengen. TILLEY. — 3. Man erwärmt ein Gemisch von 1 Th. Ricinusöl und 2 Th. Salpetersäure, die mit dem gleichen Maafs Wasser verdünnt ist, in einer Retorte; es entsteht eine heftige Einwirkung, so dass die Retorte vom Feuer weggenommen werden muss bis die Einwirkung nachlässt, worauf die Destillation noch mehrere Tage fortgesetzt wird. Die Vorlage hält die ölige Säure, die Retorte eine wässrige Flüssigkeit und einen dicken fetten Körper, welcher, mit Wasser destillirt, noch viel ölige Säure liefert. Diese wird mit Wasser gewaschen, mit Wasser destillirt und durch geschmolzene Phosphorsäure getrocknet. TILLEY. — 4. Man versetzt Ricinusöl in einer Retorte mit wenig eines Gemisches von 4 Th. zweifach-chromsaurem Kali, 5 Th. Vitriolöl und 12 Th. Wasser; beim Erwärmen findet heftige Einwirkung und Aufschäumen statt, wenn die Flüssigkeit ruhig siedet, wird mehr von dem warmen Gemisch zugesetzt. Wird vorsichtig destillirt, so dass sich keine schweflige Säure bildet, so wird das Oel zuerst dick und zuletzt zu einer festen schwarzen Masse. Der wässrige Theil des Destillats vom öligen getrennt, welcher auch noch Oenanthylsäure hält, wird mit kohlensaurem Baryt gesättigt, zur Trockne verdunstet und mit heifsem Weingeist ausgekocht; die filtrirte Lösung wird beim Erkalten zur Krystallmasse, welche, mit kaltem Weingeist gewaschen und aus heifsem von 88 Proc. umkrystallisirt, reinen önanthylsauren Baryt liefert. ARZBÄCHER. Diese Methode ist zur Darstellung von Oenanthylsäure nicht zu empfehlen. BRAZIER u. GOSSLETH.

Eigenschaften. Wasserhelles Oel. Riecht sehr schwach in der Kälte, stärker in der Wärme, unangenehm nach Stockfisch. BUSSY. Riecht eigenthümlich gewürzhaft, schmeckt stechend und reizend. TILLEY. Fängt bei 148° an zu kochen, zersetzt sich aber bei längerem Destilliren unter Schwärzung. TILLEY. Siedet bei 212°. STRECKER (*Lehrb.* S. 96).

			LAURENT.	TILLEY.
14 C	84	64,61	62,79	64,44
14 H	14	10,77	10,71	10,71
4 O	32	24,62	26,50	24,85
$C^{14}H^{14}O^4$	130	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Brennt mit heller weifser Flamme. TILLEY. — 2. Gibt beim Erhitzen mit Natronlauge ein neutrales Oel. ARZBÄCHER, — 3. Gibt beim Erhitzen mit Kalk-Kalihydrat gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe von der Formel C^nH^n. CAHOURS (*Compt. rend.* 31, 141). — 4. Gibt beim Destilliren mit Fünffach-Chlorphosphor Chlorönanthyl, welches durch Wasser in Salzsäure und Oenanthylsäure zersetzt wird. CAHOURS (*Compt. rend.* 25, 724). — 5. Concentrirtes önanthylsaures Kali, durch den Strom von 6 BUNSEN'schen Paaren zersetzt (wie V, 560), entwickelt Wasserstoff- und kohlensaures Gas, es bildet sich einfach- und doppelt-kohlensaures Kali und erhebt sich ein Oel, welches mit Kali destillirt, önanthylsaures Kali lässt, während das Destillat hauptsächlich Caproyl ($C^{24}H^{16}$) und aufserdem bei 170° siedendes $C^{24}H^{24}$ hält. BRAZIER u. GOSSLETH.

Verbindungen. Die Oenanthylsäure löst sich in concentrirter Salpetersäure und wird durch Wasser daraus gefällt. — Sie bildet mit Salzbasen die önanthylsauren Salze, *Oenanthylates.*

Oenanthylsaures Ammoniak ist in Wasser sehr leicht löslich. BUSSY.

Oenanthylsaures Kali. Durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kali erhalten; krystallisirt nicht; sehr leicht löslich. TILLEY.

Oenanthylsaurer Baryt. (Vergl. VI, 359). Weifse perlglänzende Schuppen. BUSSY, WILLIAMSON, ARZBÄCHER. Lanzettförmige Tafeln. TILLEY. Von sehr schwachem, leicht bitterm Geschmack; geruchlos, ertheilt aber den Fingern beim Reiben unangenehmen Schweifsgeruch. BUSSY. Löst sich in 57 Th. Wasser von 23°, BUSSY; sehr leicht in heifsem Wasser, noch leichter in heifsem, 85procentigem Weingeist, beim Erkalten fast vollständig herauskrystallisirend. ARZBÄCHER. Löst sich in 392 Th. Weingeist, BUSSY; nicht in Aether.

			BUSSY.	WILLIAMSON.	TILLEY. a.	TILLEY. b.	SCHNEIDER.	ARZB.
BaO	76,6	38,77	38,80	38,70	38,50	38,23	39,35	39,27
14 C	84	42,51	42,68	42,45	42,52	41,68		42,14
13 H	13	6,58	6,51	6,85	6,72	6,89		7,02
3 O	24	12,14	12,01	12,00	12,26	13,20		12,57
$C^{14}H^{13}BaO^4$	197,6	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00

Das von BUSSY untersuchte Salz war aus der nach 1. dargestellten Säure erhalten, das von TILLEY a. aus der nach 2, b. nach 3, das von ARZBÄCHER nach 4 das von SCHNEIDER untersuchte aus der durch Erhitzen des aus Rüböl erhaltenen Destillats mit Salpetersäure entstandenen und das von WILLIAMSON aus der durch Einwirken von Kali auf Oenanthol erhaltenen Säure. (VI, 355).

Oenanthylsaures Bleioxyd. Das Kalisalz gibt mit Bleizucker ein citrongelbes Pulver, das sich nicht in Wasser, wenig in kochendem Weingeist löst, sich beim Erkalten daraus in kleinen Schuppen abscheidend. TILLEY.

Oenanthylsaures Kupferoxyd scheidet sich aus einem Gemisch der freien Säure mit essigsaurem Kupferoxyd nach einiger Zeit in schön grünen seideglänzenden Nadeln aus.

Oenanthylsaures Silberoxyd. Die mit Ammoniak neutralisirte Säure gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen, sich am Licht bräunenden, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Bussy.

Weifse Flocken, welche bei der trocknen Destillation ein Oel und einen festen, aus heifsem Weingeist in Nadeln krystallisirenden Körper liefern, die beide sauer sind.

			Bussy.	Tilley.	Williams.	Schneider.	Arzb.
Ag	108	45,57	45,60	45,60	45,55	45,44	45,31
14 C	84	35,44	34,82	35,38	35,20		
13 H	13	5,49	5,62	5,61	5,66		
4 O	32	13,50	13,96	13,41	13,59		
$C^{14}H^{13}AgO^4$	237	100,00	100,00	100,00	100,00		

Die Oenanthylsäure löst sich in Weingeist und Aether.

Oenanthylvinester.

$$C^{18}H^{18}O^4 = C^4H^5O,C^{14}H^{13}O^3.$$

Tilley (1841). *Ann. Pharm.* 39, 162.
Williamson. *Ann. Pharm.* 61, 38. — *Pharm. Centr.* 1847, 297.

Darstellung. 1. Man leitet Salzsäuregas durch eine Lösung von Oenanthylsäure in starkem Weingeist, destillirt die Flüssigkeit mit wässrigem kohlensaurem Kali, wäscht das Destillat mit Wasser und destillirt endlich über Chlorcalcium im Kohlensäurestrome. Tilley. — 2. Man leitet Salzsäuregas durch eine Lösung von 1 Maafs Oenanthol in 4 Maafs Weingeist bis die Flüssigkeit bräunlich ist und stark raucht, und scheidet den Ester durch Zusatz von Wasser ab. Williamson.

Eigenschaften. Farbloses Oel, leichter als Wasser. Erstarrt in der Kältemischung. Riecht eigenthümlich angenehm, schmeckt brennend. Tilley. Riecht angenehm obstartig; destillirt leicht und vollständig über, doch mit immer steigenden Siedepunkt. Williamson.

			Tilley.	Williamson.	
				zwischen 187 u. 190°	zwischen 190 u. 192°
18 C	108	68,35	67,62	68,2	68,4
18 H	18	11,39	11,57	11,7	11,3
4 O	32	20,26	20,81	20,1	20,3
$C^{18}H^{18}O^4$	158	100,00	100,00	100,0	100,0

Brennt mit heller blauer, nicht rufsender Flamme.

Löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether.

Oenanthylsaure Carbolsäure.

$$C^{26}H^{18}O^4 = C^{12}H^5O,C^{14}H^{13}O^3.$$

Cahours. *Compt. rend.* 39, 257.

Oenanthylsaures Phänyloxyd.

Bildet sich beim Einwirken von Chlorönanthyl auf Carbolsäure. Zwischen 275 und 280° siedendes Oel.

Anhang zur Oenanthylsäure.

Oenanthsäure.

LIEBIG u. PELOUZE (1836). *Ann. Pharm.* 19, 246. — *Ann. Chim. Phys.* 63, 113. — *Pogg.* 41, 571. — *Pharm. Centr.* 1837, 23.
MULDER. *Pogg.* 41, 582. — *Pharm. Centr.* 1837, 809.
DELFFS. *Pogg.* 84, 505. — *Ann. Pharm.* 80, 290. — *Pharm. Centr.* 1852, 93.

Oenanthsäurehydrat. Weinblumensäure. Sitinsäure.
Entsteht bei der Gährung des Weins und Getreides.

Darstellung. 1. Man kocht *Oenanthäther* mit Kalilauge und zersetzt das entstandene önanthsaure Kali durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure, wodurch die Säure sich als ein Oel erhebt. Dieses wird mit Wasser gewaschen, und mit Chlorcalcium oder über Vitriolöl getrocknet. LIEBIG u. PELOUZE. DELFFS. — 2. Das bei der ersten Destillation von gegohrenem Getreide erhaltene Fuselöl wird über verdünntem kohlensauren Natron rectificirt; der Rückstand mit Wasser ausgekocht und die filtrirte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zersezt, wo sich die Säure auf der Flüssigkeit als Fettschicht ansammelt, welche mit Wasser gewaschen, in Weingeist gelöst und die Lösung verdunsten gelassen wird. — 3. Wird das rectificirte Fuselöl mit verdünnter Kalilauge destillirt, und der Rückstand mit Schwefelsäure zersetzt, so scheidet sich Oenanthsäure aus, welche durch Waschen mit Wasser und Krystallisiren aus Weingeist gereinigt wird. MULDER.

Eigenschaften. Blendend weifs, bei 13,2° butterartig weich, schmilzt über dieser Temperatur zum farblosen Oel; LIEBIG u. PELOUZE. Butterartige Masse. MULDER. Gelbliches Oel, in der Kälte zur undeutlichen krystallischen butterartigen Masse erstarrend; krystallisirt aus Weingeist als krümliche Masse; schmilzt schon auf der Hand, jedenfalls unter 25°. DELFFS. Geschmacklos. Geruchlos. Röthet Lackmus.

I.			II			LIEBIG u. PELOUZE.	MULDER.
14 C	84	68,85	18 C	108	68,35	68,24	68,58
14 H	14	11,48	18 H	18	11,40	11,55	11,61
3 O	24	19,67	4 O	32	20,25	20,21	19,81
$C^{14}H^{14}O^3$	122	100,00	$C^{18}H^{18}O^4$	158	100,00	100,00	100,00

Die Berechnung I. ist nach der von LIEBIG u. PELOUZE aufgestellten Formel. DELFFS hält die Oenanthsäure für identisch mit Pelargonsäure (II.), womit auch das von ihm untersuchte Baryt- und Silberoxydsalz übereinstimmt, wogegen aber spricht, dass die Oenanthsäure in der Hitze in Wasser und sogenannte wasserfreie Oenanthsäure zerfällt. Hiernach würde die Oenanthsäure 2basisch und die Formel von LIEBIG und PELOUZE zu verdoppeln sein. Vergl. LAURENT (*Compt. rend.* 21, 857). Mit DELFFS' Ansicht lässt sich auch die Zusammensetzung der Chlorönanthsäure nicht in Einklang bringen (VI., 365) [so wie der Siedepunkt des Oenanthäthers. J. L.] Die grofsen Abweichungen bei den Analysen der Salze nach LIEBIG u. PELOUZE, MULDER u. DELFFS zeigen, dass entweder Jene verschiedene Körper untersucht haben oder dass die önanthsauren Salze wenig beständig sind, vielleicht liefern sie bei der Zersetzung Pelargonsäure. MULDER's Analysen stimmen ungefähr mit der Formel $C^{32}H^{1}MO^{6}$. L.

Zersetzungen. Die Oenanthsäure zerfällt beim Erhitzen in Wasser und in wasserfreie Oenanthsäure. LIEBIG u. PELOUZE. Bei sehr langsamem Verdunsten der weingeistigen Oenanthsäure, z. B. in einem hohen Cylinderglase, erhält man oben gewässerte Oenanthsäure als klares Oel [hält dieses nicht Weingeist? GM.] und unten Krystalle von wasserfreier Säure. MULDER.

Verbindungen. MULDER nimmt eine gewässerte Oenanthsäure an, die ein wasserhelles Oel von 0,881 spec. Gewicht sein soll, welche bei gelindem Erwärmen oder durch Chlorcalcium in wasserfreie Säure verwandelt wird. Auch wenn man die Krystalle der wasserfreien Säure in die gewässerte Säure bringt, sollen diese in wasserfreie Säure und in Wasser zerfallen.

			Mulder.
14 C	84	64,12	63,07
15 H	15	11,44	11,15
4 O	32	24,44	25,78
$C^{14}H^{14}O^3 + HO$	131	100,00	100,00

Oenanthsaure Salze. Die Oenanthsäure löst sich leicht in wässrigen, ätzenden und kohlensauren Alkalien und bildet einfachsaure Salze mit basischer Reaction und zweifachsaure, welche neutral sind. Liebig u. Pelouze.

Oenanthsaures Ammoniak. Oenanthsäure löst sich leicht in *Ammoniak*; die Lösung lässt beim Verdunsten eine schmierige, nicht mehr klar in Wasser lösliche, seifenartige Masse. Delffs.

Zweifach-önanthsaures Kali. Wird wässriges *Kali* in der Wärme mit Oenanthsäure neutralisirt, so gesteht die Lösung beim Erkalten zu einem Brei, welcher aus feinen Nadeln besteht, die nach dem Trocknen seideartig glänzen. Liebig u. Pelouze.

Oenanthsaures Natron. Die Säure löst sich in kochendem kohlensauren *Natron* unter Entwicklung von Kohlensäure; wird die Masse mit Weingeist gekocht, so gibt die filtrirte Lösung schöne silberweifse glänzende Nadeln. Mulder. Wird die Lösung von Oenanthsäure in kochendem kohlensauren Natron abgedampft, und der Rückstand mit Weingeist ausgekocht, so gesteht die Flüssigkeit beim Erkalten zur gallertartigen durchscheinenden Masse Liebig u. Pelouze.

Oenanthsaurer Baryt. Man kocht Barytwasser mit einem kleinen Ueberschuss von Oenanthsäure und lässt die zuerst erhaltene Krystallisation aus kochendem Wasser umkrystallisiren. Kleine fettglänzende talkartig anzufühlende Krystallblättchen. Hält 33,87 Proc. BaO, der Formel $C^{18}H^{17}BaO$ entsprechend. Delffs (*berechn.* 33,78 Proc.).

Oenanthsaures Bleioxyd. Oenanthsäure bildet mit weingeistigem Bleizucker in der Kälte dicke weifse Flocken eines unlöslichen sauren Salzes, welches in heifsem Wasser schmilzt, sich leicht in Weingeist löst, aus der gesättigten heifsen Lösung krystallisirend. Zerfällt beim Waschen mit kaltem Weingeist in übersaures und basisches Salz. — Bleizucker durch önanthsaures Natron gefällt gibt einen Niederschlag, welcher, im Vac. getrocknet, 38,86 bis 39,48 Proc. Bleioxyd hält. Liebig u. Pelouze.

Weingeistiges önanthsaures Natron gibt mit Bleizucker einen Niederschlag, welcher 27,1 Proc. Bleioxyd hält. Mulder.

Oenanthsaures Kupferoxyd. Oenanthsäure verhält sich gegen essigsaures Kupferoxyd wie gegen Bleizucker. — Weingeistige Oenanthsäure gibt mit weingeistigem essigsauren Kupferoxyd einen Niederschlag, welcher in kochendem Wasser zusammenbackt und beim Erkalten hart und zerreiblich wird. Kochender Weingeist zieht daraus ein Salz aus, welches sich beim Erkalten ausscheidet und 18,8 Proc. Kupferoxyd hält (anderthalbsaures Salz) während ein Salz ungelöst bleibt, welches 28,4 Proc. Kupferoxyd hält, also mehrbasisch ist. Liebig und Pelouze.

Weingeistiges önanthsaures Natron gibt mit essigsaurem Kupferoxyd einen Niederschlag, welcher 12,3 Proc. Kupferoxyd enthält. Mulder.

Oenanthsaures Silberoxyd. Salpetersaures Silberoxyd wird mit önanthsaurem Natron, Liebig u. Pelouze, Mulder, oder önanthsaurem Ammoniak gefällt. Delffs.

						Liebig u. Pelouze.	Muld.	Delffs.
32 C	192	50,66	18 C	108	40,75		51,40	41,04
31 H	31	8,18	17 H	17	6,42		8,09	6,51
Ag	108	28,49	Ag	108	40,75	35,67	27,14	40,49
6 O	48	12,67	4 O	32	12,08		13,37	11,96
$C^{32}H^{31}AgO^6$	379	100,00	$C^{18}H^{17}AgO^4$	265	100,00		100,00	100,00

Die Oenanthsäure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Oenanthäther.

AUBERGIER (1821). *Ann. Chim. Phys.* 14, 210.
LIEBIG u. PELOUZE. *Ann. Pharm.* 19, 241. — *Ann. Chim. Phys.* 63, 113. — *Pogg.* 41, 571. — *Pharm. Centr.* 1837, 22.
MULDER. *Pogg.* 41, 582. — *Pharm. Centr.* 1837, 807.
STICKEL. *J. pr. Chem.* 9, 167.
CREUTZBURG. *J. pr. Chem.* 10, 382. — *Pharm. Centr.* 1837, 574.
AUBERGIER jun. *J. Pharm.* 27, 286.
DELFFS. *Pogg.* 84, 505. — *Ann. Pharm.* 80, 290. — *Pharm. Centr.* 1852, 93.
LIEBIG. *Ann. Pharm.* 80, 290.

Weinfuselöl. Ether oenantique. Huile de marc de raisin.

Ist die Ursache des Geruchs aller Weine und bewirkt, dass ein Tropfen Wein in einer Flasche gerochen wird, während wässriger Weingeist sehr schwach riecht; ist aber nicht zu verwechseln mit dem Bouquet oder der Blume, die in allen Weinen verschieden ist und in vielen fehlt. LIEBIG u. PELOUZE.

Bildung und Darstellung. Werden 5 Th. weinschwefelsaures Kali mit 1 Th. Oenanthsäure erwärmt, so schmilzt das Gemenge und scheidet bei 150° ein Oel an der Oberfläche ab, welches aus Oenanthäther und überschüssiger Oenanthsäure besteht, welche durch Erwärmen mit kohlensaurem Kali fortgenommen wird. LIEBIG und PELOUZE. — Wird bei der Darstellung des Franzbranntweins aus Wein und aus Weinhefe erhalten; die Weinhefe wird, mit ½ Maafs Wasser destillirt, das erhaltene Destillat von 15° Cartier wird wieder destillirt, wo ein Destillat von 22° Cartier erhalten wird und zuletzt, wenn das Destillat nur noch 15° hat, der Oenanthäther mit übergeht. 10000 Th. dieses Destillats liefern 1 Th. Oenanthäther. LIEBIG u. PELOUZE (nach DELECHAMPS). — Der rohe, scharf schmeckende, farblose, zuweilen durch etwas Kupferoxyd grün gefärbte, Oenanthsäure haltende Aether wird mit wässrigem kohlensaurem Natron geschüttelt und das milchige Gemisch zum Sieden erhitzt, wo sich der Aether oben abscheidet und abgehoben werden kann, und durch Chlorcalcium entwässert wird. LIEBIG u. PELOUZE. — Destillirt man die bei der Destillation von Weintresterbranntwein erhaltenen Rückstände, so geht zuerst reinerer, sich mit Wasser trübender Weingeist, dann ein mit Fuselöl beladener Weingeist über, dann eine wässrige, von Oel getrübte Flüssigkeit; die zwei letztern Flüssigkeiten vereinigt, liefern beim Vermischen mit Wasser eine reichliche Menge Oel (150 Liter Branntwein lieferten über 32 Grm). Einmal erhielt man eine krystallische fettartige Masse. AUBERGIER. — Das bei der ersten Destillation aus gegohrenem Getreide erhaltene, nach einmaliger Rectification von Kupferoxyd grünlich gefärbte Fuselöl wird über wässrigem kohlensauren Natron rectificirt; der so erhaltene Oenanthäther hält noch ein durch Kali nicht zersetzbares Oel, welches bei der Zersetzung des Oenanthäthers durch Kali (VI, 365) übergeht sehr durchdringend, mehr dem *Phellandrium* ähnlich riecht, und scharf schmeckt. (Die Zusammensetzung s. *Pogg.* 41, 582). MULDER.

Eigenschaften. Wasserhelles Oel von 0,862 spec. Gew., von starkem und betäubendem Weingeruch und schwachem unangenehmen Geschmack. Kocht bei 225 bis 230°, Dampfdichte 9,8. LIEBIG u. PELOUZE. — Sehr leichtflüssiges, anfangs farbloses, am Licht sich gelblich färbendes Oel, von sehr durchdringendem Geruch und scharfem widrigem Geschmack. Weniger flüchtig als die flüchtigen Oele. AUBERGIER. — Das aus der Hefe von Jenaer Wein erhaltene Fuselöl ist hellbraun, dickflüssig, scheidet bei 4° viel Stearopten aus; spec. Gew. 0,856; riecht etwas unangenehm nach Rennthierkäs; schmeckt höchst widrig, erregt heftiges Kratzen im Schlunde. Durch 4 Tropfen wird ein Sperling unruhig, lebhaft ohne weitere Symtome. STICKEL. — Das Fuselöl aus Hefe von österreichischem Wein riecht durchdringend äther- und weinartig und fuselig; schmeckt mild, weinartig; wenige Tropfen ertheilen reinem Weingeist den Geruch und Geschmack des Franzbranntweins. Ist weniger flüchtig als Aether, mehr als flüchtige Oele. CREUTZBURG. — Der aus einer Fabrik in Kreutznach bezogene Aether war gelblich und schwach sauer, fängt bei 240° an zu sieden, hat bei 246° constanten Siedepunkt; zwischen 246 und 250° geht ¼

über. Dieser Theil durch Schütteln mit kohlensaurem Natron von etwas Säure befreit, ist farblos, von 0,87 spec. Gewicht bei 15°, Siedepunkt bei 224°, bei 27" 8''' Barometer. Dampfdichte = 7,042, von angenehmem Weingeruch und anfangs schwachem Geschmack, hinterher im Schlunde kratzend. DELFFS.

I.			II.			LIEBIG u. PELOUZE.	DELFFS.
18 C	108	72,0	22 C	132	70,97	71,13	70,55
18 H	18	12,0	22 H	22	11,83	11,92	11,80
3 O	24	16,0	4 O	34	17,20	16,95	17,65
$C^{18}H^{18}O^{3}$	150	100,0	$C^{22}H^{22}O^{4}$	188	100,00	100,00	100,00

Die Berechnung I. ist nach LIEBIG u. PELOUZE, II. nach DELFFS (vergl. VI., 362). Nach der Berechnung II. berechnet sich die Dampfdichte zu 6,45, der Siedepunkt zu 207°. Wird die Formel I. verdoppelt, so entspricht ihr eine Dampfdichte = 10,3993. L. [Nach I. würde der Oenanthäther aus $\frac{1}{2}$ Vol. wasserfreier Säure und $\frac{1}{2}$ Vol. Aetherdampf bestehen. J. L.]

Zersetzungen. 1. Wird beim Erhitzen gelblich und lässt beim Destilliren einen gelblichen Rückstand. DELFFS. — Geht bei der Destillation zuerst unverändert über; dann mit brenzlichem Geruch; der Rückstand in der Retorte wird immer gelber und lässt etwas sehr leichte Kohle. AUBERGIER. — 2. Wird bei längerem Aufbewahren braun und Lackmus röthend; verbrennt mit gelbrother Flamme ohne Rückstand. STICKEL. — Gibt beim Kochen mit Kalilauge önanthsaures Kali und Weingeist. LIEBIG und PELOUZE, MULDER, DELFFS. — Gibt mit Alkalien seifenartige Verbindungen. AUBERGIER. — 4. Wird durch kohlensaure Alkalien und durch wässriges oder gasförmiges Ammoniak nicht zersetzt. LIEBIG u. PELOUZE. — Löst sich nicht in Kali, auch bei langem Kochen. STICKEL. — 5. Entwickelt beim Erhitzen mit Iod eigenthümlich weinartigen Geruch. STICKEL. — Gibt mit Chlor Salzsäure und Chlorönanthäther. MALAGUTI.

Löst sich nicht in Wasser. — Theilt dem Wasser seinen Geruch und Geschmack mit. AUBERGIER. — Gibt mit Ammoniak ein Liniment. STICKEL.

Löst sich sehr leicht in Weingeist, selbst in sehr verdünntem, und in Aether. LIEBIG u. PELOUZE. STICKEL

Beim Destilliren der Schalen von 40 reifen Quitten mit Wasser ging ein stark nach Quitten riechendes Wasser über, worauf Tröpfchen eines Oels schwammen, von welchen das Wasser beim Destilliren noch mehr lieferte, die zusammen aber nur einen grofsen Tropfen bildeten. Dieses riecht intensiv nach Quitten, gibt beim Destilliren mit Kalilauge, bis der Rückstand geruchlos geworden ist, ein ähnlich riechendes Oel; die geruchlose Kalilösung wird durch Schwefelsäure milchig und beim Erwärmen scheidet sich ein Oel aus, das ungefähr bei 10° erstarrt, sich leicht in Kali löst, also wahrscheinlich Oenanthsäure ist. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 41, 239.

Sogenannte wasserfreie Oenanthsäure.

LIEBIG u. PELOUZE. *Ann. Pharm.* 19, 246. — *Pogg.* 41, 571. — *Pharm. Centr.* 1837, 24.
MULDER. *Pogg* 41, 582. — *J. pr. Chem* 12, 265.

Bei der Destillation der Oenanthsäure geht zuerst Wasser und Oenanthsäure über, zuletzt aber wasserfreie Oenanthsäure, die bei 260° anfängt zu sieden, doch steigt der Siedepunkt allmälig auf 294°, wo die Flüssigkeit sich allmälig färbt. Erstarrt nach dem Schmelzen bei 31°. Geruchlos und geschmacklos. Röthet Lackmus. LIEBIG u. PELOUZE. Soll nach MULDER beim langsamen Verdunsten der weingeistigen Oenanthsäure zurückbleiben (VI., 362).

			LIEBIG u. PELOUZE.	MULDER.
14 C	84	74,33	73,63	73,22
13 H	13	11,50	12,19	11,73
2 O	16	14,17	14,18	15,05
$C^{14}H^{13}O^{2}$	113	100,00	100,00	100,00

Absorbirt 1 At. Ammoniakgas. MULDER. PELOUZE (*N. Ann. Chim. Phys.* 13, 259).

Chlorönanthsäure.

Malaguti. *Ann. Chim. Phys.* 70, 363. — *J. pr. Chem.* 18, 47. — *Pharm. Centr.* 1839, 580.

Chlorönanthäther wird mit Kalilauge bis zur völligen Zersetzung hingestellt, dann mit einer Säure versetzt, wo die Chlorönanthsäure in öligen, wenig gefärbten Tropfen zu Boden fällt. Diese werden mit kohlensaurem Natron gesättigt, die Lösung mit Thierkohle behandelt, durch eine Säure gefällt, mit kochendem Wasser gewaschen und im Vacuum über Vitriolöl getrocknet.

Farblos, sehr flüssig, geruchlos, schmeckt unangenehm, röthet Lackmus.

			Malaguti.
14 C	84	43,98	43,49
12 H	12	6,28	6,43
2 Cl	70,8	37,17	36,15
3 O	24	12,57	13,93
$C^{14}H^{12}Cl^2O^3$	190,8	100,00	100,00

Aus dieser Zusammensetzung lässt sich keine mit Delffs' Ansicht über die Oenanthsäure übereinstimmende Formel berechnen; $C^{18}H^{16}Cl^2O^4$ verlangt 47,58 Proc. C und 31,27 Proc. Cl. und $C^{18}H^{15}Cl^3O^4$ verlangt 41,30 Proc. C und 40,76 Proc. Cl. L.

Zersetzt sich schon unter dem Siedepunkt.

Vereinigt sich mit den Alkalien und schweren Metalloxyden. Das Silbersalz und Kupfersalz zersetzen sich beim Waschen mit Wasser.

Chlorönanthäther.

Malaguti (1839). *Ann. Chim. Phys.* 70, 363. — *J. pr. Chem.* 18, 47. — *Ann. Pharm.* 32, 35. — *Pharm. Centr.* 1839, 580.

Ether oenantique chloruré.

Oenanthäther erhitzt sich mit Chlorgas, entwickelt viel Salzsäuregas und wird gelb. Wenn die Flüssigkeit bei fortwährender Einwirkung wieder auf die frühere Temperatur gekommen ist, wird sie durch gelindes Erwärmen entfärbt, mit Kalilauge und hierauf mit Wasser gewaschen und im Vacuum über Vitriolöl getrocknet.

Farbloser Syrup von 1,2912 spec. Gew. bei 16,5°, von angenehmem Geruch und widrig bitterm Geschmack. Nicht flüchtig.

I.			II.		Malaguti.
18 C	108	37,50	22 C	36,82	36,73
14 H	14	4,86	17 H	4,74	5,30
4 Cl	141,6	49,30	5 Cl	49,51	48,56
3 O	24	8,34	4 O	8,93	9,41
$C^{18}H^{14}Cl^4O^3$	287,6	100,00	$C^{22}H^{17}Cl^5O^4$	100,00	100,00

Nach der Berechnung I. von Malaguti ist der Chlorönanthäther = $C^4H^3Cl^2O, C^{14}H^{11}Cl^2O^2$ [oder vielleicht $2C^4H^3Cl^2O, C^{28}H^{22}Cl^4O^4$]; die Berechnung II. entspricht Delffs' Ansicht über die Oenanthsäure.

Schwärzt sich in stärkerer Hitze und entwickelt Salzsäuregas, indem eine nicht homogene Flüssigkeit destillirt, deren Siedepunkt bei fortgesetzter Destillation steigt; in der Retorte bleibt eine sehr saure pechartige Masse. — Wird von Kalilauge langsam aber nach einigen Tagen vollständig zersetzt; die Flüssigkeit hält salzsaures und essigsaures Kali und durch Säuren wird Oenanthsäure abgeschieden.

Löst sich in 15 — 16 Th. Weingeist von 40°.

Sauerstoffkern $C^{14}H^{13}O$.

Oenanthylsäureanhydrid.

$$C^{14}H^{13}O^3 = C^{14}H^{13}O,O^2.$$

Chiozza u. Malerba (1854). *Ann. Pharm.* 91, 102. = *J. pr. Chem.* 64, 32. — *Pharm. Centr.* 1854, 739.

Darstellung. Durch Vermischen von 6 At. önanthylsaurem völlig trocknen Kali mit 1 At. Chlorphosphorsäure. Die Einwirkung tritt von selbst ein unter Wärmeentwicklung und es ist kaum nöthig zuletzt schwach zu erhitzen. Man verfährt übrigens wie bei der Darstellung des Benzoesäure-Anhydrids (VI, 74). Oenanthylsaurer Baryt wird weniger leicht angegriffen als das Kalisalz.

Eigenschaften. Farbloses Oel von 0,91 spec. Gewicht bei 14°. Riecht in der Kälte schwach, etwas an wasserfreie Caprylsäure erinnernd; in der Wärme gewürzhaft; in schlecht verschlossenen Gefäfsen nimmt sie einen ranzigen Geruch an.

			Malerba.
14 C	84	69,42	69,20
13 H	13	10,74	10,51
3 O	24	19,84	20,29
$C^{14}H^{13}O^3$	121	100,00	100,00

Verhält sich gegen Alkalien wie die übrigen Anhydride. Gibt mit Aetzammoniak Oenanthylamid.

Benzoe-Oenanthylsäureanhydrid.

$$C^{28}H^{18}O^6 = C^{14}H^5O^3,C^{14}H^{13}O^3.$$

Chiozza u. Malerba.

Entsteht beim Einwirken von Chlorbenzoyl auf önanthylsaures Kali. Farbloses Oel von 1,043 spec. Gewicht. Riecht dem Oenanthylsäureanhydrid ähnlich. Reagirt, frisch bereitet, nicht auf Lackmus.

			Malerba.
28 C	168	71,79	71,85
18 H	18	7,69	7,58
6 O	48	20,52	
$C^{28}H^{18}O^6$	234	100,00	100,00

Erfüllt sich an der Luft rasch mit Krystallen von Benzoesäure.

Sauerstoffkern $C^{14}H^{12}O^2$.

Pimelinsäure.

$$C^{14}H^{12}O^8 = C^{14}H^{12}O^2,O^6.$$

Laurent (1837). *Ann. Chim. Phys.* 66, 163. — *J. pr. Chem.* 27, 316. — *Pharm. Centr.* 1838, 280.
Bromeis. *Ann. Pharm.* 35, 104. — *Pharm. Centr.* 1840, 615.
Radcliff. *Ann. Pharm.* 43, 353. — *Pharm. Centr.* 1842, 907.
Gerhardt. *Rev. scient.* 19, 13.
Sacc. *Ann. Pharm.* 51, 221. — *Pharm. Centr.* 1844, 876.

Bildung. Beim Einwirken von Salpetersäure auf Caprylalkohol, Bouis, Oelsäure, Leinöl, Wachs oder Wallrath. — Bildet sich, nach

SACC, wenn ein Gemisch von reiner Bernsteinsäure und überschüssiger reiner Korksäure mit Salpetersäure erhitzt wird. ($2C^8H^6O^8 + C^{16}H^{14}O^8 + 2O = 2C^{14}H^{12}O^8 + 4CO^2 + 2HO$) [? L.]

Darstellung. 1. Die bei der Darstellung von Lipinsäure (v. 507) erhaltene, mit Korksäure verunreinigte Pimelinsäure, bestehend aus harten Krystallkörnern, wird durch Schlämmen mit Wasser und Waschen mit kaltem Weingeist von der beigemengten Korksäure befreit und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. LAURENT. Nach BROMEIS findet sich die Pimelinsäure weniger in der sauren Mutterlauge der nach LAURENT dargestellten Korksäure als in deren Waschwasser und krystallisirt daraus beim langsamen Abdampfen. Wird wiederholt aus kochendem Wasser umkrystallisirt. — SACC erhielt bei der Darstellung der Korksäure durch Oxydation des Leinöls mit Salpetersäure aus der salpetersäurehaltigen Mutterlauge von der ersten Krystallisation der Korksäure zuerst neue Mengen von Korksäure, dann gröfsere Körner oder harte gelbliche Tafeln von Pimelinsäure, welche durch Destillation gereinigt wurde. — 2. Kocht man 1 Th. Wachs mit 2 Th. Salpetersäure bis Alles gelöst ist, so scheiden sich beim Erkalten zuerst Körner von Pimelinsäure aus. GERHARDT. — 3. RADCLIFF digerirte Wallrath mit mäfsig starker Salpetersäure bis Alles verschwunden war; beim Abdampfen und Erkalten krystallisirten aufser Bernsteinsäure weifse Körner von Pimelinsäure. Bei längerem Digeriren nimmt die Pimelinsäure ab und die Bernsteinsäure zu, so dass nur die Mutterlauge der Bernsteinsäure noch Pimelinsäure liefert. — Bei einem andern Versuch erhielt RADCLIFF eine in blumenkohlförmigen durchsichtigen Krystallen anschiefsende, in Wasser leicht lösliche Säure von der Zusammensetzung der Adipinsäure. — 4. Kocht man ein Gemenge von Bernsteinsäure und überschüssiger Korksäure mit concentrirter Salpetersäure, entfernt die überschüssige Korksäure durch Abdampfen und Erkälten, so erhält man aus der Mutterlauge sehr schöne Pimelinsäure, welche keine Spur von Bernsteinsäure oder Korksäure hält. SACC. [? L.]

Eigenschaften. Weifse, nadelkopfgrofse, aus kleinen Krystallen zusammengesetzte Körner. Geruchlos, von saurem Geschmack. Schmilzt bei 114°, LAURENT; bei 134° (bei 100° getrocknet), BROMEIS. Destillirt bei höherer Temperatur ohne Zersetzung. LAURENT.

		Bei 100°	LAURENT.	BROMEIS.	RADCLIFF.	GERHARDT.
14 C	84	52,50	51,78	51,75	51,08	52,0
12 H	12	7,50	7,55	7,55	7,52	7,8
8 O	64	40,00	40,67	40,70	41,40	40,2
$C^{14}H^{12}O^8$	160	100,00	100,00	100,00	100,00	100,0

Zersetzungen. Entwickelt, mit Kalihydrat geschmolzen, viel Wasser, dann bei stärkerer Hitze Wasserstoffgas; der Rückstand färbt sich gelb, hält Oxalsäure und gibt, mit Schwefelsäure destillirt, eine flüchtige Säure, vom Geruch der Baldriansäure, deren Silbersalz sich am Licht schnell schwärzt. ($C^{14}H^{12}O^8 + 4HO = C^4H^2O^8 + C^{10}H^{10}O^4 + 4H$). GERHARDT.

Verbindungen. Die Pimelinsäure löst sich in 35 Th. Wasser von 18°, sehr leicht in kochendem. LAURENT. Löst sich in Wasser etwas leichter als Korksäure. BROMEIS. Löst sich in erwärmtem Vitriolöl. LAURENT.

Pimelinsaure Salze. Die Pimelinsäure ist 2basisch. Es sind nur neutrale Salze ($= C^{14}H^{10}M^2O^8$) bekannt.

Pimelinsaurer Baryt. Durch Kochen der wässrigen Säure mit kohlensaurem Baryt. LAURENT.

			LAURENT.
2 BaO	153,2	51,39	51,07
$C^{14}H^{10}O^6$	142	48,61	
$C^{14}H^{10}Ba^2O^8$	295,2	100,00	

Die durch Ammoniak neutralisirte Säure fällt nicht salzsauren Baryt, -Kalk, -Bittererde, -Manganoxydul, -Zinkoxyd, -Kupferoxyd, LAURENT, BROMEIS, — gibt aber mit *Eisenoxyd* einen hellrothen, mit *Kupferoxyd* einen grünen, mit salpetersaurem *Bleioxyd* und mit *Sublimat* einen weifsen Niederschlag. LAURENT.

Pimelinsaures Silberoxyd. Das neutrale Ammoniaksalz gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag.

			BROMEIS.	RADCLIFF.
14 C	84	22,46	22,19	23,37
10 H	10	2,67	2,64	2,89
2 AgO	232	62,04	62,19	60,00
6 O	48	12,83	12,92	13,44
$C^{14}H^{10}Ag^2O^8$	374	100,00	100,00	100,00

Die Pimelinsäure löst sich leicht in warmem Weingeist und Aether.

Sauerstoffkern $C^{14}H^{10}O^4$.

Terebilsäure.

$$C^{14}H^{10}O^8 = C^{14}H^{10}O^4,O^4.$$

BROMEIS (1841). *Ann. Pharm.* 37, 297. — *Pharm. Centr.* 1841, 399.
RABOURDIN. *N. J. Pharm.* 6, 185. — *Pharm. Centr.* 1845, 213.
CAILLOT. *L'Inst.* 1849, 353. — *N. Phil. Mag. J.* 36, 67.

Terebinsäure. Terpenthinsäure (BROMEIS). *Acide térébique. Acide térébilique* (RABOURDIN).

Bildung. Beim Einwirken von starker Salpetersäure auf Terpenthinöl oder Colophonium.

Darstellung. 1. Beim Kochen von Terpenthinöl oder Colophonium mit Salpetersäure findet eine heftige Einwirkung statt; bei Anwendung von Terpenthinöl wird das Gemisch zum Kolben herausgeschleudert, Colophonium verhält sich ruhiger, nach einigen Tagen ist Alles zur klaren Flüssigkeit gelöst, die mit Wasser sich trübt unter Ausscheidung von Harz. Nach dem Abdampfen zur Trockne bleibt beim Behandeln mit Wasser wenig Harz; die saure, von Salpetersäure fast freie Lösung liefert beim Eindampfen einen gelblichen Syrup, welcher nach einiger Zeit in der Kälte Krystalle von Terebilsäure liefert, die mit kaltem Wasser gewaschen und zwischen Papier getrocknet werden. BROMEIS. — Erhitzt man wenig Terpenthinöl (aus *pinus maritima* gewonnen) mit käuflicher Salpetersäure, so tritt bei 60° eine sehr stürmische Einwirkung ein; wird nach und nach mehr Terpenthinöl zugefügt, doch so, dass die Salpetersäure im Ueberschuss bleibt, und zuletzt gekocht, bis das anfangs ausgeschiedene Harz sich völlig gelöst hat, so fällt auf Zusatz von Wasser ein safrangelbes Harz nieder und die Flüssigkeit liefert nach dem Eindampfen zum Syrup Krystalle von Oxalsäure; die Mutterlauge mit Wasser verdünnt, um

noch etwas Harz zu fällen und dann wieder zum Syrup eingedampft, liefert in einigen Tagen Terebilsäure als körnige Masse; (wenn diese nicht entsteht, so wird der Syrup mit dem gleichen Volum Salpetersäure gemischt und im Wasserbade zum vorigen Volum eingedampft). Die körnigen Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und 2- oder 3mal umkrystallisirt. RABOURDIN.

Eigenschaften. 4seitige Säulen mit schiefer Endfläche, auf den Seitenflächen stark glänzend. BROMEIS. Krystallisirt beim Verdunsten der weingeistigen Lösung in wasserhellen rectangulären Säulen und spitzen oder keilförmigen Octaedern, beim Erkalten der heifsen wässrigen Lösung in kleinen blumenkohlartig vereinigten Krystallen. RABOURDIN. Schmilzt ziemlich schwierig, BROMEIS; bei 200° ohne Gewichtsverlust, RABOURDIN; raucht etwas bei stärkerem Erhitzen ohne zu sublimiren, BROMEIS, RABOURDIN. Schmeckt rein sauer, RABOURDIN.

		bei 100°	BROMEIS.	RABOURDIN.
14 C	84	53,16	53,20	53,03
10 H	10	6,33	6,76	6,43
8 O	64	40,51	40,04	40,54
$C^{14}H^{10}O^{8}$	158	100,00	100,00	100,00

Das Verhalten beim Erhitzen macht zweifelhaft, ob die von BROMEIS untersuchte Säure mit der von RABOURDIN identisch ist. L.

Zersetzungen. 1. Zersetzt sich beim Erhitzen unter geringem Aufblähen. BROMEIS. Entwickelt beim Erhitzen bis zum Kochen Kohlensäure und es destillirt Pyroterebilsäure, in der Retorte keinen Rückstand lassend. RABOURDIN.

2. Wird durch Kochen mit Salpetersäure nicht verändert, durch Vitriolöl geschwärzt. RABOURDIN.

3. Nach CAILLOT's nur im Auszug bekannt gewordenen Untersuchungen soll die Terebilsäure bei Gegenwart von überschüssigen Basen 2 oder 3 Atom Wasser aufnehmen und zwei neue Säuren bilden; mit Kalk, Kupferoxyd, Bleioxyd und Silberoxyd sollen *diaterebinsaure* Salze entstehen = $C^{14}H^{10}O^{8},2MO$, mit Kali, Natron, Baryt, Strontian, Bittererde und Manganoxydul *metaterebinsaure* Salze = $C^{14}H^{11}O^{9},2MO$. Beim Auflösen von Bleioxydhydrat in Terebilsäure oder in terebilsaurem Bleioxyd (durch Lösen von kohlensaurem Bleioxyd in der wässrigen Säure erhalten) soll in Wasser nach allen Verhältnissen lösliches $C^{14}H^{8}O^{6},5PbO$ entstehen, welches beim Kochen $C^{14}H^{8}O^{6},7PbO$ liefert.

Verbindungen. Die Terebilsäure löst sich wenig in kaltem, weit mehr in kochendem Wasser. RABOURDIN.

Die *terebilsauren Salze* sind in Wasser löslich, nur das Eisenoxydsalz schwer löslich, die der Alkalien und Erden sehr leicht löslich und schwierig krystallisirend. RABOURDIN. Die ammoniakalische Lösung fällt nicht die Lösung von Chlorcalcium, Bleizucker und salpetersaurem Silberoxyd. BROMEIS.

Terebilsaures Bleioxyd. a. *Basisch.* Die wässrige Lösung von b. löst viel Bleioxyd, ein basisches, schwer krystallisirendes Salz bildend. RABOURDIN. Die wässrige Säure fällt nicht Bleiessig. BROMEIS.

b. *Neutral.* Wird in der wässrigen Säure nur so viel Bleioxyd gelöst, dass die Flüssigkeit sauer bleibt und gelinde zum Syrup eingedampft, so bilden sich beim Erkalten weifse, aus blumenkohlartig zusammengewachsenen Krystallen bestehende Krusten. Leicht löslich in Wasser. RABOURDIN.

Eisenoxydsalze werden durch die terebilsauren Alkalien gefällt; in verdünnten Lösungen entsteht eine blutrothe Färbung. RABOURDIN.

Terebilsaures Silberoxyd. Concentrirtes, wässriges, salpetersaures Silberoxyd wird mit etwas überschüssigem terebilsauren Alkali gefällt, der Niederschlag mit wenig kaltem Wasser gewaschen, zwischen Papier ausgepresst, und in der Wärme im Dunkeln getrocknet. Stark glänzende, 4seitige Nadeln. Schwärzt sich im Lichte, besonders im feuchten Zustande. RABOURDIN. BROMEIS erhielt durch Versetzen von terebilsaurem Ammoniak mit etwas überschüssigem salpetersauren Silberoxyd und Eindampfen beim Erkalten schöne seideglänzende büschelförmig vereinigte Nadeln, die sich erst bei ziemlich starker Hitze zersetzen, bei langsamem Erhitzen Silber in der Form der Krystalle lassend.

		bei 100°	RABOURDIN.	BROMEIS.
14 C	84	31,70	31,61	
9 H	9	3,40	3,44	
AgO	116	43,77	43,89	44,22
7 O	56	21,13	21,06	
$C^{14}H^9AgO^8$	265	100,00	100,00	

Die Terebilsäure löst sich sehr leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Terebilformester.

$$C^{16}H^{12}O^8 = C^2H^3O,C^{14}H^9O^7.$$

CAILLOT. *L'Institut* 1849, 354.

Oel von brennendem, nicht saurem Geschmack. Nicht unzersetzt destillirbar. — Wenig löslich in Wasser. Bildet mit Salzbasen wenig beständige Salze.

Terebilvinester.

$$C^{18}H^{14}O^8 = C^4H^5O,C^{14}H^9O^7.$$

CAILLOT.

Oel von brennendem, nicht saurem Geschmack. Lässt sich ohne Zersetzung destilliren. — Wenig löslich in Wasser. Bildet mit Salzbasen wenig beständige Verbindungen, die bei der geringsten Erwärmung in metaterebinsaures Salz, Weingeist und Terebinvinester zerfallen, z. B. $2(C^{14}H^6O^6,BaO,C^4H^5O) + 7HO = C^{14}H^{13}O^{11},2BaO + C^4H^6O^2 + C^{14}H^9O^7,C^4H^5O$). (Vergl. VI, 370.

Terebilmylester.

$$C^{24}H^{20}O^8 = C^{10}H^{11}O,C^{14}H^9O^7.$$

Verhält sich wie der Vinester. CAILLOT.

Chlorkern $C^{14}ClH^{13}$.

Chlorönanthyl.

$$C^{14}ClH^{13}O^2 = C^{14}ClH^{13},O^2.$$

CAHOURS (1847). *Compt. rend.* 25, 724.

Entsteht beim Destilliren von Oenanthylsäure mit Fünffach-Chlor-Phosphor.

Wird durch Wasser in Salzsäure und Oenanthylsäure zersetzt.

Chlorkern $C^{14}Cl^3H^{11}$.

Trichlorönanthol.

$$C^{14}Cl^3H^{11}O^2 = C^{14}Cl^3H^{11},O^2.$$

WILLIAMSON (1847). *Ann. Pharm.* 61, 44.

Oenanthol absorbirt reichlich Chlorgas und verwandelt sich unter Bildung von Salzsäure in ein dickflüssiges Oel, welches mit Wasser gewaschen und von Salzsäure durch wiederholtes Auflösen in Weingeist und Fällen durch Wasser gereinigt wird. — Von angenehmem Geruch, etwas an Kautschuck erinnernd. Sinkt im Wasser unter, scheint aber auch bei längerer Berührung davon nicht zersetzt zu werden. Nicht unzersetzt destillirbar.

			CAHOURS.
14 C	84	38,62	38,1
11 H	11	5,06	5,2
3 Cl	106,2	48,96	
2 O	16	7,36	
$C^{14}H^{11}Cl^3O^2$	217,2	100,00	

Schwärzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Salzsäure.

Amidkern $C^{14}AdH^{14}$.

Oenanthylamid.

$$C^{14}NH^{15}O^2 = C^{14}AdH^{13},O^2.$$

CHIOZZA u. MALERBA (1854). *Ann. Pharm.* 91, 103. — *J. pr. Chem.* 64, 32.

Oenanthylanhydrid bildet mit starkem Aetzammoniak eine aus kleinen Krystallnadeln bestehende Masse, welche aus siedendem Wasser umkrystallisirt wird. — Perlglänzende Blättchen. Schmilzt bei 95° und verflüchtigt sich in höherer Temperatur unzersetzt.

			MALERBA.
14 C	84	65,12	65,32
N	14	10,85	
15 H	15	11,63	11,65
2 O	16	12,40	
$C^{14}NH^{15}O^2$	129	100,00	

Sauerstoffstickstoffkern $C^{14}N^4H^6O^4$.

Theobromin.

$$C^{14}N^4H^8O^6 = C^{14}N^4H^6O^4,H^2?$$

WOSKRESENSKY (1841). *Ann. Pharm.* 41, 125. — *J. pr. Chem.* 23, 394. — *Pharm. Centr.* 1841, 520.
BLEY. *N. Br. Arch.* 29, 201. — *Pharm. Centr.* 1842, 303.
GLASSON. *Ann. Pharm.* 60, 335. — *J. pr. Chem.* 41, 92. — *Pharm. Centr.* 1846, 424.
KELLER. *Ann. Pharm.* 92, 71. — *J. pr. Chem.* 64, 190. — *Pharm Centr.* 1855, 95.

Vorkommen. Findet sich in der Kakaobohne (WOSKRESENSKY) und in geringer Menge in deren Schalen (BLEY).

Darstellung. Kakaobohnen werden einige Zeit im Wasserbade mit Wasser behandelt, die Lösung durch Leinwand geseiht, vorsichtig mit Bleizucker gefällt, der reichliche Niederschlag abfiltrirt, und das Filtrat durch Hydrothion vom überschüssigen Bleioxyd befreit; das Filtrat gibt beim Abdampfen einen braunen Rückstand, welcher mit Weingeist ausgekocht und kochend filtrirt wird, wo beim Erkalten ein röthlich weifses Krystallpulver niederfällt, welches durch öfteres Umkrystallisiren farblos erhalten wird. WOSKRESENSKY, GLASSON. — KELLER erhitzt das so erhaltene Theobromin zwischen 2 Uhrgläsern, wo sich unter Abscheidung von etwas Kohle ein blendend weifses Sublimat bildet.

Eigenschaften. Farbloses Krystallpulver. Mikroskopische Krystalle des 2 und 2-gliedrigen Systems; ∞P̆2; P in keulenförmigen Aggregaten. KELLER. Schmeckt sehr bitter, doch entwickelt sich der Geschmack sehr langsam. WOSKRESENSKY, GLASSON. Sublimirt bei 290° bis 295° unzersetzt. KELLER.

			WOSKRESENSKY.	GLASSON.	KELLER.
14 C	84	46,67	46,33	47,13	46,28
4 N	56	31,11	35,38	31,27	30,86
8 H	8	4,44	4,55	4,60	4,80
4 O	32	17,78	13,74	17,00	18,06
$C^{14}N^4H^8O^4$	180	100,00	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Gibt mit Chlor bei Gegenwart von Wasser Amalinsäure (V, 824) und salzsaures Methylamin. ROCHLEDER u. HLASIWETZ. (*Wiener Acad.* 1850, 1, 266.) — 2. Entwickelt beim Erwärmen mit Bleihyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure Kohlensäure; die Zersetzung setzt sich auch ohne ferneres Erhitzen fort und man erhält, wenn die richtige Menge Bleihyperoxyd zugesetzt und nicht zu lange erhitzt wird, nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Bleioxyds eine wasserhelle Flüssigkeit, welche mit Kali Ammoniak entwickelt, aus Hydrothion Schwefel ausscheidet, die Haut purpurroth färbt und sich mit Bittererde sogleich indigblau färbt — ein Ueberschuss von Bittererde zerstört diese Färbung, vorsichtig zugesetzte Schwefelsäure stellt sie wieder her. — Die mit überschüssiger Bittererde versetzte Flüssigkeit färbt sich beim Eindampfen zur Trockne unter Ammoniakentwicklung röthlich; kochender Weingeist zieht aus dem Rückstand einen Körper aus, welcher daraus in farblosen rhombischen Säulen anschiefst, sich in Weingeist löst, schwach sauer reagirt und Sublimat, salpetersaures Silberoxyd und Chlorplatin nicht fällt. GLASSON.

3. Löst sich in kochendem Barytwasser ohne Ammoniakentwicklung; die Lösung gesteht beim Erkalten zur weifsen Gallerte.

Verbindungen. Das Theobromin löst sich wenig in heifsem Wasser. Das Theobromin bildet mit den Säuren leicht krystallisirbare *Salze*. Die einfachen neutralen Salze werden durch Wasser zersetzt unter Bildung basischer Salze.

Salzsaures Theobromin. Theobromin löst sich leicht in concentrirter Salzsäure; beim Erkalten der warmen Lösung scheidet sich das Salz in Krystallen aus, welche über Vitriolöl und Aetzkali ge-

trocknet werden. Verliert bei 100° alle Salzsäure. Zersetzt sich mit Wasser unter Bildung eines basischen Salzes. GLASSON.

			GLASSON.
$C^{14}N^4H^8O^4$	180	83,17	
ClH	36,4	16,83	16,83
$C^{14}N^4H^8O^4$,ClH	216,4	100,00	

Salpetersaures Theobromin. Aus der Lösung von Theobromin in schwach erwärmter Salpetersäure schiefsen beim Erkalten nach längerer Zeit schiefe rhombische Säulen an. Verliert bei 100° die Säure und wird durch Wasser leicht zersetzt.

			GLASSON.
$C^{14}N^4H^8O^4$,HO	189	77,78	
NO^5	55	22,22	22,87
$C^{14}N^4H^8O^4$,HO,NO^5	244	100,00	

Salpetersaures Silberoxyd-Theobromin. Sehr verdünntes wässriges salpetersaures Theobromin gibt mit salpetersaurem Silberoxyd nach kurzer Zeit silberweifse Nadeln. Wenig löslich in Wasser; kann daher zur Erkennung des Theobromins dienen. Zeigt bei 100° keinen merklichen Verlust; schmilzt bei stärkerem Erhitzen; entwickelt rothe salpetrige Dämpfe und lässt bei anhaltendem Glühen an der Luft reines metallisches Silber. GLASSON.

			GLASSON.
14 C	84	24,00	23,71
5 N	70	20,00	19,76
8 H	8	2,28	2,47
9 O	72	20,58	21,22
AgO	116	33,14	32,84
$C^{14}N^4H^8O^4$,HO,NO^5 + AgO,NO^5	350	100,00	100,00

Chlorplatin-salzsaures Theobromin. In einem Gemisch von in Salzsäure gelöstem Theobromin und Chlorplatin entstehen Säulen des 2- und 1-gliedrigen Systems mit Flächen ∞P und 0P. Verwittert an der Luft. Verliert bei 100° alles Krystallwasser (8,73 Procent = 4 At). Zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen und lässt beim Glühen an der Luft reines Platin.

			GLASSON.	KELLER.
$C^{14}N^4H^4O^4$,HCl	216,4	56,03		
2 Cl	70,8	18,33		
Pt	99	25,64	25,42	25,55
$C^{14}N^4H^4O^4$,HCl + $PtCl^2$	386,2	100,00		

Wässriges Theobromin gibt mit Sublimatlösung einen weifsen krystallischen, in Wasser und Weingeist wenig löslichen Niederschlag. WOSKRESENSKY.

Das Theobromin löst sich in Weingeist und Aether noch weniger als in Wasser. Gibt mit Gerbsäure einen in der überschüssigen Säure, in heifsem Wasser und in Weingeist löslichen Niederschlag.

Stammkern $C^{14}H^{16}$.

Sauerstoffkern $C^{14}H^{10}O^{6}$.

Boheasäure.

$$C^{14}H^{10}O^{12} = C^{14}H^{10}O^{6},O^{6}.$$

ROCHLEDER (1847). *Ann. Pharm.* 63, 202. — *Pharm. Centr.* 1848, 25.

Findet sich in geringer Menge im schwarzen Thee neben viel Eichengerbsäure.

Darstellung. Man fällt das Theedecoct noch kochend mit Bleizucker, filtrirt, lässt das Filtrat 24 Stunden stehen, filtrirt von dem entstandenen geringen Bodensatz und vermischt so lange mit Ammoniak bis die saure Reaction aufhört, rührt den gelben Niederschlag mit absolutem Weingeist an, zersetzt durch Hydrothion und lässt das Filtrat im Vacuum über Vitriolöl verdunsten. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung im Vacuum verdunsten gelassen und darauf bei 100° getrocknet; dieses wird noch 3mal wiederholt und zuletzt der Rückstand 3 Wochen im Vacuum stehen gelassen.

Eigenschaften. Nach dem Pulvern blassgelb, der Eichengerbsäure ähnlich, schmilzt bei 100° zur feine Fäden ziehenden Masse. Backt an der Luft schon nach einigen Minuten zusammen und zerfliefst sehr schnell. Färbt salzsaures Eisenoxyd braun ohne Fällung.

			ROCHLEDER.
14 C	84	44,21	44,2
10 H	10	5,26	5,8
12 O	96	50,53	50,0
$C^{14}H^{10}O^{12}$	190	100,00	100,0

ROCHLEDER nimmt für die hyp. trockene Säure die Formel $C^{7}H^{4}O^{5}$ an.

Zersetzungen. Gibt bei der trocknen Destillation leichte Kohle und ein nach Essigsäure riechendes, Eisensalze schwärzendes Destillat. Die wässrige oder weingeistige Lösung zersetzt sich beim Abdampfen an der Luft.

Verbindungen. Die Säure löst sich in jedem Verhältniss in Wasser.

Boheasaure Salze.

Boheasaurer Baryt. Man zersetzt das in Weingeist vertheilte Bleisalz durch Hydrothion, versetzt das mit Wasser vermischte Filtrat mit Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction und wäscht den gelben Niederschlag bei abgeschlossener Luft mit Weingeist haltendem Wasser.

			ROCHLEDER.
2 BaO	153,2	44,62	44,30
14 C	84	24,48	24,32
10 H	10	2,91	3,08
12 O	96	27,99	28,30
$C^{14}H^{8}Ba^{2}O^{12} + 2Aq.$	343,2	100,00	100,00

Boheasaures Bleioxyd. a. *Halb.* Der bei der Darstellung der Boheasäure beim Neutralisiren mit Ammoniak erhaltene, aus rohem

boheasauren Bleioxyd bestehende gelbe Niederschlag wird in Weingeist vertheilt, durch Hydrothion zersetzt, das Filtrat im Vacuum über starker Kalilauge vom Hydrothion befreit, mit weingeistigem Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit Weingeist gewaschen und bei 100° getrocknet. Weifs, ins Grauliche.

			ROCHLEDER.
2 PbO	223,6	54,06	52,00
14 C	84	20,30	21,33
10 H	10	2,42	2,68
12 O	96	23,22	23,99
$C^{14}H^8Pb^2O^{12}+2Aq.$	413,6	100,00	100,00

b. *Basisch*. Man fällt Theedecoct mit Bleizucker und das Filtrat mit Ammoniak, vertheilt den gelben Niederschlag in absolutem Weingeist und zersetzt durch Hydrothion, lässt das Filtrat im Vacuum über Vitriolöl verdunsten, löst den Rückstand in Wasser und fällt den Niederschlag durch ammoniakalische Bleizuckerlösung. Eigelber Niederschlag.

			ROCHLEDER.
4 PbO	447,2	72,22	71,43
14 C	84	13,56	14,04
8 H	8	1,29	1,39
10 O	80	12,93	13,14
$C^{14}H^8Pb^2O^{12},2PbO$	619,2	100,00	100,00

Einmal erhielt ROCHLEDER ein Salz, welches der Formel $C^{14}H^6O^8,2PbO$ entsprach, welches Er aber nicht wieder erhalten konnte.

Die Säure löst sich in jedem Verhältniss in *Weingeist*.

Verbindungen, welche 16 At. C enthalten.

Stammkern $C^{16}H^8$.

Styrol $C^{16}H^8$.

BONASTRE (1831). *J. Pharm.* 17, 338. — *N. Tr.* 24, 2, 236. — *Pharm. Centr.* 1831, 412.
F. d'ARCET. *Ann Chim. Phys.* 66, 110. — *J. pr. Chem.* 13, 428.
MULDER. *J. pr. Chem.* 15, 307.
E. SIMON. *Ann. Pharm.* 31, 265. — *Pharm. Centr.* 1839, 858.
C. HERZOG. *N. Br. Arch.* 20, 167. — *Pharm. Centr.* 1839, 833.
GERHARDT u. CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 1, 96. — *Ann. Pharm.* 35, 67. — *J. pr. Chem.* 23, 321.
E. KOPP. *Compt. rend.* 21, 1378. — *J. pr. Chem.* 37, 281. — *Pharm. Centr.* 1846, 237. — *Compt. chim.* 1846, 87; 1850, 141. — *Ann. Pharm.* 60, 269.
BLYTH u. HOFMANN. *Ann. Pharm.* 53, 292, 325. — *Pharm. Centr.* 1845, 403.
HEMPEL. *Ann. Pharm.* 59, 316. — *Pharm. Centr.* 1847, 101.
SCHARLING. *Ann. Pharm.* 97, 184.

Flüchtiges Oel des flüssigen Storax. — *Cinnamen*, *Cinnamomin*, *Cinnamol. Cinnamène.* — Das zuerst von SIMON und HERZOG mit viel Benzin gemengt, dann von GERHARDT und CAHOURS rein erhaltene Cinnamen wurde von GERHARDT u. CAHOURS und E. KOPP für identisch mit dem zuerst von BONASTRE erhaltenen, von SIMON näher untersuchten Oel des *Storax liquidus* erklärt, obgleich jenes beim Erhitzen nicht in festes Metastyrol übergeht.

BLYTH u. HOFMANN vermuthen, dass dem Cinnamen andere, bei der Destillation des zimmtsauren Baryt's entstandene Kohlenwasserstoffe beigemengt sind, welche den Uebergang in den festen Zustand hindern, wofür auch spricht, dass HEMPEL bei der Destillation von zimmtsaurem Kupferoxyd und beim Leiten von Zimmtsäuredampf durch ein glühendes Rohr wahres Styrol erhalten zu haben scheint. — Ob das durch Destillation des Harzes des Perubalsam's erhaltene Cinnamol SCHARLING's mit dem Styrol identisch ist, erscheint zweifelhaft wegen der Verschiedenheit im Siedepunkt und im Verhalten gegen Sauerstoff (VI, 378). L.

Vorkommen. Im *Storax liquidus.*

Bildung. 1. HEMPEL erhielt Styrol beim Einwirken der Glühhitze auf Zimmtsäure. — 2. Cinnamen entsteht bei der trocknen Destillation von Zimmtsäure mit überschüssigem Aetzbaryt, GERHARDT und CAHOURS, oder mit Kalihydrat neben viel Benzin, SIMON, HERZOG, BLYTH und HOFMANN; bei der trocknen Destillation des zimmtsauren Kupferoxyd's, E. KOPP, HEMPEL. — 3. Das beim Einwirken der Glühhitze auf Zimmtöl von MULDER und auf Campher von F. d'ARCET erhaltene Oel verhält sich wie Cinnamen. — 4. Das bei der trocknen Destillation des Drachenbluts erhaltene Oel hält Styrol, welches beim Rectificiren in Metastyrol übergeht. — 5. Das bei dem Rectificiren des Harzöls (V, 495) nach dem Toluol übergehende von COUERBE *Octocarbure quadrihydrique* genannte Oel scheint zum Styrol zu gehören. — 6. Durch trockene Destillation von mit Bimstein vermischtem Perubalsamharz erhält man ein Destillat, welches Benzoesäure, Holzgeist und Cinnamol enthält. SCHARLING.

1. *Darstellung des Styrol.* Man destillirt 10 Pfd. flüssigen Storax mit 7 Pfd. krystallisirter Soda (um Zimmtsäure zurück zu halten) und 60 bis 70 Quart Wasser, wobei milchiges Wasser und darauf schwimmendes schwach gelbliches Oel übergeht, welches durch Chlorcalcium von etwas Wasser befreit wird, SIMON, BLYTH u. HOFMANN. Aus 41 Pfd. flüssigem Storax wurde bei der Destillation 12 Unz. Styrol erhalten, ein andermal aus 24 Pfd. (älterem) Storax nur 3 Unzen, BLYTH u. HOFMANN. — SIMON nahm auf 20 Pfd. Storax 14 Pfd. krystallisirtes kohlensaures Natron, BLYTH u. HOFMANN fanden, dass 7 Pfd. genügten. — Man erhält aus 20 Pfd. flüssigem Storax 2 bis 11 Loth Styrol, wohl weil der Storax durch Ausschmelzen erhalten wird, wobei verschieden viel Oel verloren geht und weil, je älter der Storax ist, desto weniger Styrol darin enthalten ist, SIMON. E. KOPP destillirt den flüssigen Storax mit dem 5- bis 6-fachen Gewicht reinem Wasser, weil Soda haltendes starkes Aufschäumen und leicht Uebersteigen bewirkt. Um das Styrol völlig farblos zu erhalten, wird es rectificirt, wobei aber ungefähr $^1/_3$ sich in Metastyrol verwandelt, welches zurück bleibt. BLYTH und HOFMANN. — Man erhitzt das Harz des Perubalsam's, mit Bimsteinstückchen gemischt, in einer Retorte bis zum schwachen Glühen und unterwirft das neben Benzoesäure und einer wässrigen Flüssigkeit übergegangene Oel der fractionirten Destillation, indem man den unter 175° übergehenden Theil, der leichter als Wasser ist, besonders auffängt, wiederholt mit Kalilauge destillirt, einige Tage mit Stücken von Kalihydrat stehen lässt und destillirt, so dass die Temperatur 150° nicht übersteigt. Das Destillat wird durch Chlorcalcium getrocknet, mit Kalium behandelt und die Flüssigkeit von dem unter Wasserstoffentwicklung entstandenen gallertartigen Niederschlag abgegossen und destillirt; der Siedepunkt steigt allmälig von 100° auf

140°, wo alles Styrol übergegangen ist, während Metastyrol zurückbleibt, $^2/_3$ der angewandten Flüssigkeit betragend. SCHARLING.

2. *Darstellung des Cinnamen.* Man destillirt bei gelinder Hitze 1 Th. Zimmtsäure mit 4 Th. Aetzbaryt. Bei vorsichtigem Erhitzen wird der Rückstand wenig geschwärzt und es entsteht nichts als Kohlensäure und Cinnamen. — Man destillirt über freiem Kohlenfeuer ein Gemenge von 1 Th. Zimmtsäure mit 3 Th. trocknem Kalihydrat bei allmälig verstärkter Hitze; zuerst geht Wasser, dann ein klares Oel über, welches zuletzt bräunlich ist, während in der Retorte kohlensaurer Kalk und etwas Kohle bleibt. Das übergegangene Oel wird rectificirt, SIMON, HERZOG. — MITSCHERLICH (*Lehrb.* 4. Aufl. 1, 179) zeigte, dass das so erhaltene nach HERZOG bei 89° siedende Oel kein reines Product sein kann; BLYTH u. HOFMANN fanden, dass bei der fractionirten Destillation desselben bei 100° Benzin destillirt, das später Uebergehende konnte nicht von constantem Siedepunkt erhalten werden, indem das Thermometer allmälig auf 200° stieg. Das bei 140° Uebergehende gesteht mit Brom zur weifsen, sich wie Bromstyrol verhaltenden Krystallmasse.

3. Wird Zimmtsäuredampf durch eine mit Glasstücken gefüllte, dunkelglühende Röhre geleitet, so erhält man eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche mit Wasser rectificirt reines Styrol liefert, HEMPEL. — 4. Man unterwirft zimmtsaures Kupferoxyd (durch Fällen des Kalisalzes mit Kupfervitriol, Waschen des Niederschlages und Trocknen bei 100° erhalten) der Destillation, befreit das übergegangene farblose Oel durch verdünnte Kalilauge von unzersetzt übergegangener Zimmtsäure, wäscht mit Wasser und trocknet mit Chlorcalcium und rectificirt. HEMPEL, E. KOPP. — 5. Man leitet den Dampf von Zimmt- oder Cassiaöl durch eine hellrothglühende Röhre und kühlt die Vorlage durch eine Kältemischung ab. MULDER. — 6. Man leitet Kampherdampf über rothglühendes Eisen und rectificirt das übergegangene Oel bei 145°. F. d'ARCET. — 7. Beim Rectificiren des durch die trockne Destillation des Drachenbluts erhaltenen Oels erhält man bei 180° ein Oel, welches bei wiederholter Destillation zuerst blofs Toluol, dann ein Gemenge von Toluol und Styrol und zuletzt reines Styrol liefert. BLYTH u. HOFMANN.

Eigenschaften. Das *Styrol* ist wasserhell, dünnflüssig, SIMON, BLYTH u. HOFMANN; bricht das Licht wie Kreosot, SIMON, Brechungscoeficient für den rothen Strahl = 1,532, BLYTH u. HOFMANN, 1,505 SCHARLING. Riecht wie der flüssige Storax, dem Naphtalin ähnlich, SIMON; hat einen stark anhaltenden, eigenthümlich gewürzhaften Geruch nach Benzin und Naphtalin, schmeckt brennend, BLYTH u. HOFMANN. Specifisches Gewicht = 0,924. Siedet bei 145°,75, macht auf Papier schnell verschwindende Fettflecken, BLYTH und HOFMANN; siedet unter 140°, SCHARLING. Wird bei — 20° etwas weniger dünnflüssig, gesteht aber nicht. Verwandelt sich beim Erhitzen bis zum Sieden, oder $^1/_2$ Stunde bei 200°, oder in einer zugeschmolzenen Glasröhre längere Zeit bei 100° erhalten, in festes Metastyrol (siehe dieses). BLYTH u. HOFMANN, HEMPEL. — Das *Cinnamen* ist wasserhell, riecht dem Benzin sehr ähnlich, GERHARDT u. CAHOURS; riecht dem Styrol sehr ähnlich, aber angenehmer, BLYTH u. HOFMANN; ist farblos, sehr flüssig, bricht das Licht sehr stark, ähnlich wie Schwefelkohlenstoff, riecht sehr durchdringend gewürzhaft, schmeckt brennend pfefferartig gewürzhaft mit süfslichem Nachgeschmack, E. KOPP. Spec.

Gew. 2,951 bei 0° [soll wohl heifsen 0,951, Gm.], bei 15° nur = 0,928. E. Kopp. Dampfdichte = 3,55. Cahours u. Gerhardt. Siedet bei 140°, Cahours u. Gerhardt; bei 144°, E. Kopp. Wird reines Cinnamen bis auf $^1/_5$ abdestillirt, so ist der Rückstand blassgelb und sehr dickflüssig, aber niemals so fest wie bei Styrol; der Rückstand völlig destillirt liefert wieder ganz flüssiges Cinnamen. E. Kopp. Das von Hempel bei der Destillation des zimmtsauren Kupferoxyds, oder beim Leiten von Zimmtsäuredampf durch ein glühendes Rohr erhaltene Oel lieferte beim Rectificiren Metastyrol.

Das durch Leiten von Kampherdampf über glühendes Eisen erhaltene Oel ist blassgelb, leichter als Wasser, riecht eigenthümlich, nicht nach Kampher, wenn die Operation langsam stattfindet. F. d'Arcet. — Das beim Leiten von Zimmt- oder Cassiaöl durch eine glühende Röhre erhaltene Oel ist bei 10° noch flüssig und kocht bei 153°. Mulder. — Couerbe's *Octocarbure quadrihydrique* ist eine blassgelbe Flüssigkeit von 0,838 spec. Gew., riecht stark nach Phosphorwasserstoff, destillirt zwischen 135° und 140°. Dampfdichte = 3,765. Absorbirt schnell Sauerstoff aus der Luft und röthet sich mit Vitriolöl.

			Blyth u. Hofm.	Hempel.	F. d'Arcet.	Mulder.	Gerhardt u. Cahours.
16 C	96	92,31	92,37	91,09	91,08	90,79	92,35
8 H	8	7,69	7,92	8,05	7,65	7,88	7,70
$C^{16}H^8$	104	100,00	100,29	99,14	98,73	98,67	100,05

	Couerbe.	Scharling.
16 C	91,80	91,93
8 H	7,77	8,07
$C^{16}H^8$	99,57	100,00

	Maafs.	
C-Dampf	16	6,6560
H-Gas	8	0,6544
Styroldampf	2	7,3104
	1	3,6502

Zersetzungen. 1. Styrol lässt sich ohne Zersetzung durch eine glühende Glasröhre treiben. Ein mit Styrol getränkter Docht brennt mit glänzender, stark rufsender Flamme. Blyth u. Hofmann. Es absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur freies Sauerstoffgas. Bonastre, Blyth und Hofmann. Styrol absorbirt langsam Sauerstoffgas (in 5 Monaten 17,2 Proc.) und bildet eine weiche amorphe Masse, aus welcher Ammoniak nur wenig reine Säure auflöst, deren Natronsalz, in Weingeist gelöst, mit weingeistigem salpetersaurem Silberoxyd einen reichlichen Niederschlag gibt, der bald dunkel wird und der Formel $C^{12}H^5AgO^4$ entspricht; der in Ammoniak unlösliche Theil enthält Metastyrol und ein in Aether lösliches weiches Harz von angenehmem Geruch. Das aus dem Tolubalsamharz erhaltene Styrol absorbirt weniger Sauerstoff (kaum 4 Proc.) und erfüllt sich allmälig mit langen Krystallnadeln, die bei der geringsten Erwärmung sich auflösen, mit Ammoniak eine gelbe ölige Flüssigkeit bilden, die sich in starkem Weingeist leicht löst, beim Eindampfen ein mit Harz gemengtes kry-

stallisches Salz gibt, welches aus Wasser umkrystallisirt mit salpetersaurem Silberoxyd einen geringen, in Wasser ziemlich leicht löslichen Niederschlag gibt, der sich im Dunkeln schwärzt und 53,8 Proc. AgO hält, also keine Benzoesäure hält; es bildet sich kein Metastyrol. SCHARLING. — 2. Wird beim Destilliren mit Salpetersäure verharzt, indem sich aufser Nitrostyrol und einem Harz auch Benzoesäure und Blausäure bildet. SIMON. Gewöhnliche Salpetersäure wirkt auf Styrol beim Erwärmen sehr langsam ein; beim Kochen färbt es sich gelb und destillirt mit der Säure wenig verändert über und wird erst, wenn das Destillat 5- bis 6-mal cohobirt ist, zäher, sinkt endlich zu Boden und gesteht zuletzt beim Erkalten zum braunen Harze. Die mit dem Wasser übergehenden Oeltropfen riechen nicht mehr nach Styrol, sondern eigenthümlich scharf, zimmtartig, zu Thränen reizend, sie sind eine Auflösung von Nitrostyrol in anderen Oelen, wahrscheinlich Styrol und Bittermandelöl, und erstarren bei 20° zur Krystallmasse, welche beim Auspressen Krystalle von Nitrostyrol lässt. Die wässrige saure Flüssigkeit setzt beim Erkalten viel Krystalle von Benzoesäure und Nitrobenzoesäure ab; der harzartige Rückstand, mehrmals mit Wasser gewaschen, löst sich beim Kochen mit Wasser gröfstentheils auf, indem mit den Wasserdämpfen sich Nitrostyrol verflüchtigt. Wenn kein Nitrostyrol mehr übergeht, so erstarrt die Lösung beim Erkalten zur Krystallmasse, die aus Benzoesäure und Nitrobenzoesäure besteht, deren Verhältniss von der Stärke der Salpetersäure abhängt; nicht verdünnte käufliche Salpetersäure liefert vorzüglich Nitrobenzoesäure, stark verdünnte vorzüglich Benzoesäure, welche beim Kochen theilweise mit dem Nitrostyrol übergeht. Wahrscheinlich geht der Bildung von Benzoesäure die von Bittermandelöl voraus, das Destillat zeigt wenigstens zu einer gewissen Zeit deutlichen Bittermandelölgeruch; Blausäure lässt sich nicht nachweisen. In rauchender Salpetersäure löst sich das Styrol unter heftiger Wärmeentwicklung zur tiefrothen Flüssigkeit, aber auch bei langsamem Eintröpfeln und künstlicher Abkühlung entwickeln sich rothe Dämpfe; Wasser fällt aus der Lösung ein gelbes weiches Harz vom Geruch des Nitrostyrols, welches mit Wasser gewaschen, bei der Destillation mit Wasser etwas mehr Nitrostyrol liefert, als man bei Anwendung schwächerer Säure erhält. BLYTH u. HOFMANN.

Cinnamen wird durch Salpetersäure in eine Krystallmasse verwandelt, welche Benzoesäure zu sein scheint, GERHARDT u. CAHOURS, löst sich bei allmäligem Eintröpfeln in rauchende Salpetersäure unter starker Entwicklung von Wärme und rothen Dämpfen; aus der Lösung fällt Wasser ein Harz, welches beim Destilliren mit Wasser Nitrostyrol liefert. Beim Kochen mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure füllt sich die Flüssigkeit beim Erkalten mit Nadeln von Nitrobenzoesäure. E. KOPP. — 3. Leitet man salpetrige Säure durch erhitztes Styrol, so entwickeln sich unter heftiger Reaction Dämpfe, welche den reizenden Geruch des Nitrostyrols besitzen und es bildet sich eine nicht näher untersuchte geruchlose krystallische, in Wasser, Weingeist und Aether fast unlösliche Substanz. BLYTH u. HOFMANN. — 4. Wird Styrol mit Schwefelsäure, zweifach chromsaurem Kali und Wasser destillirt, so geht mit den

Wasserdämpfen viel unverändertes Styrol über; erst wenn der Rückstand dicker wird, findet eine Einwirkung statt und bei fortgesetzter Destillation schwimmen auf dem destillirten Wasser Krystalle von Benzoesäure. Blyth u. Hofmann. Cinnamen mit concentrirter Chromsäure gemischt, erstarrt fast sogleich zur schwarzbraunen Masse, welche beim Kochen mit Wasser unter Reduction der Chromsäure sublimirte weiſse Krystalle von Benzoesäure liefert. E. Kopp.

5. *Chlorgas* wird von Styrol begierig absorbirt. Wird das Gas langsam eingeleitet und das Styrol kalt erhalten und vor dem Sonnenlicht geschützt, so entwickelt sich keine Salzsäure und das Oel verwandelt sich vollständig in dickflüssiges Chlorostyrol; wird das Einleiten von Chlor noch länger fortgesetzt, so beginnt eine Entwicklung von Salzsäure, indem im Styrol Wasserstoff durch Chlor substituirt zu werden anfängt. Wird Chlor im Sonnenlicht durch Styrol geleitet, so entwickelt sich sehr viel Salzsäure und das Oel ist nach mehreren Tagen in eine zähe Flüssigkeit verwandelt, welche bei fortgesetztem Einleiten von Chlor noch mehr Salzsäure entwickelt. Blyth u. Hofmann. — 6. Mit überschüssigem *Brom* erhitzt sich Styrol fast bis zum Sieden, entwickelt Hydrobrom und verwandelt sich in festes Bromstyrol. Fügt man Brom sehr langsam zu kalt erhaltenem Styrol, so entweicht kein Hydrobrom. Blyth u. Hofmann. — Cinnamen gibt mit überschüssigem Brom eine feste Krystallmasse von Bromstyrol; bei allmäligem Zusatz von Brom entweicht kein Hydrobrom. Gerhardt u. Cahours, E. Kopp, Blyth u. Hofmann. — 7. Gegen Salzsäure und chlorsaures Kali verhält sich Styrol ähnlich wie gegen Chlor. Blyth u. Hofmann. — 8. Mit rauchendem Vitriolöl wird Styrol zähe und dunkel, Wasser scheidet ein bräunliches Harz ab und das saure Filtrat gibt mit kohlensaurem Baryt ein lösliches Salz, welches nicht krystallisch zu erhalten ist und wohl eine der Benzinschwefelsäure analoge Säure hält. Blyth u. Hofmann. — Mit Cinnamen scheint rauchendes Vitriolöl eine gepaarte Säure zu bilden. Gerhardt u. Cahours.

Verbindungen. Styrol löst sich sehr wenig in Wasser, ertheilt ihm aber seinen Geruch und Geschmack; zugleich nimmt das nicht gelöste Styrol sehr wenig Wasser auf. Blyth u. Hofmann. — Das Cinnamen löst sich nicht in Wasser.

Styrol löst in der Hitze viel Phosphor und Schwefel, die beim Erkalten krystallisiren. Löst sich in Schwefelkohlenstoff. Blyth u. Hofmann. — Cinnamen löst sich in Schwefelkohlenstoff.

Styrol mischt sich in jedem Verhältniss mit absolutem Weingeist, löst sich in wasserhaltigem um so weniger, je mehr Wasser er hält, mischt sich mit Aether in jedem Verhältniss, löst sich in Holzgeist, Aceton, flüchtigen und fetten Oelen. Blyth u. Hofmann. — Cinnamen löst sich in Weingeist, in Aether und in flüchtigen Oelen.

Kautschuck schwillt in erhitztem Styrol auf, löst sich aber nur sehr wenig. Blyth u. Hofmann.

Metastyrol $C^{16}H^8$.

GLENARD u. BOUDAULT (1844). *Compt. rend.* 19, 509. — *N. J. Pharm.* 6, 257. — *J. pr. Chem.* 33, 466.
E. SIMON. *Ann. Pharm.* 31, 266. — *Pharm. Centr.* 1839, 858.
BLYTH u. HOFMANN. *Ann. Pharm.* 53, 311. — *Pharm. Centr.* 1845, 423.
HEMPEL. *Ann. Pharm.* 59, 316. — *Pharm. Centr.* 1847, 101.

Draconyl. Styroloxyd.

Bildung und Darstellung. 1. Beim Rectificiren des bei der trocknen Destillation des Drachenbluts erhaltenen, durch Destilliren mit Wasser gereinigten Oels (VI, 175) bleibt in der Retorte ein Gemenge von Metastyrol mit etwas Toluol, aus welchem Weingeist das Toluol auszieht und das Metastyrol als farblose weiche harzige Masse zurücklässt, die durch wiederholtes Waschen mit Weingeist und Trocknen bei 150° unter öfterem Umrühren völlig fest wird. GLENARD u. BOUDAULT.

2. Erhitzt man wasserfreies Styrol in einer Retorte mit eingesenktem Thermometer, so entwickeln sich schon bei 100 bis 120° viele Dämpfe; bei 145° beginnt das Sieden und es geht viel Styrol über, während das Thermometer lange stationär bleibt, aber plötzlich fängt es an zu steigen, so rasch, dass man es schnell aus der Retorte entfernen muss; hiebei ist die Flüssigkeit dicklich geworden und es geht fast nichts mehr über und beim Erkalten erstarrt die Masse zum festen durchsichtigen Glase von Metastyrol, welches bis über $1/3$ des angewandten Styrols beträgt. SIMON hielt es für verharztes Styrol und nannte es *Styroloxyd.* — In ein Glaskügelchen eingeschmolzenes Styrol wird in kochendem Wasser in 2 Tagen dickflüssig und ist am dritten Tage völlig erstarrt; in einer starken Glasröhre bei 200° findet die Umwandlung in einer halben Stunde statt. — In einem Glaskügelchen der heifsen Sonne des Sommers dargeboten, braucht das Styrol zur Umwandlung 3 Wochen; vielleicht wirkt hierbei auch das Licht ein, da im Dunkeln aufbewahrtes Styrol nach 5 Jahren noch flüssig war. — Um das Metastyrol zur Analyse von Styrol zu reinigen, wird es so lange mit Aether gekocht, bis es zur Gallerte aufgequollen ist; der Aether, welcher das beigemengte Styrol aufgelöst hat, abgegossen, der Rückstand im Wasserbade getrocknet, wobei aller Aether entweicht und das Metastyrol als weifser, geruch- und geschmackloser, leicht zerreiblicher Schwamm zurückbleibt; dieser wird zum feinen Pulver zerrieben, mit Weingeist ausgekocht und getrocknet.

3. Beim Rectificiren des bei der trocknen Destillation des zimmtsauren Kupferoxyds erhaltenen Oels bleibt in der Retorte etwas Metastyrol. HEMPEL.

Eigenschaften. Wasserhell, bricht das Licht ebenso stark wie Styrol. (Nach SCHARLING ist der Brechungsconficient für den rothen Strahl bei dickem terpenthinähnlichen Metastyrol nur = 1,459. *Ann. Pharm.* 97, 187.) Bei gewöhnlicher Temperatur fest, lässt sich mit dem Messer schneiden; in der Wärme weich und fadenziehend, wie geschmolzenes Glas, völlig geruch- und geschmacklos. BLYTH u. HOFMANN. Farblos, perlglänzend. GLENARD u. BOUDAULT. Sp. Gew. = 1,054 bei 13°. SCHARLING. — Wird bei längerem Erhitzen wieder flüssig und destillirt bis auf eine geringe Spur

als reines Styrol über. BLYTH u. HOFMANN. GLENARD u. BOUDAULT, welche dies Verhalten nicht beobachtet hatten, geben an, dass das Draconyl für sich nicht flüchtig sei, sich aber in Gesellschaft eines andern Kohlenwasserstoffs destilliren lasse.

			GLENARD u. BOUDAULT.	BLYTH u. HOFMANN.	HEMPEL.	SCHARLING.
16 C	96	92,31	92,32	92,05	92,10	91,93
8 H	8	7,69	7,81	8,00	7,98	8,07
$C^{16}H^8$	104	100,00	100,13	100,05	100,08	100,00

Das Metastyrol ist mit dem Styrol isomer oder polymer.

Brennt mit rufsender Flamme. GLENARD u. BOUDAULT.

Zersetzungen. 1. Wird von gewöhnlicher Salpetersäure nicht angegriffen, von rauchender unter Entwicklung rother Dämpfe gelöst; aus der Lösung wird durch Wasser Nitrometastyrol gefällt. GLENARD u. BOUDAULT, BLYTH u. HOFMANN. Wird das Kochen zu lange fortgesetzt. so wird durch das Wasser zugleich ein kohlenstoffreicheres und stickstoffärmeres Product gefällt. BLYTH u. HOFMANN. — 2. Vitriolöl ist in der Kälte ohne Einwirkung, beim Erhitzen wird das Metastyrol unter Entwicklung von schwefliger Säure verkohlt. GLENARD u. BOUDAULT, BLYTH u. HOFMANN.

Verbindungen. Metastyrol löst sich weder in kaltem noch in heifsem Wasser oder Weingeist, GLENARD u. BOUDAULT, BLYTH u. HOFMANN; in kochendem Aether quillt es zum 6- bis 8-fachen Volum auf, während sich ein kleiner Theil löst und beim Verdunsten als durchsichtige dünne Haut zurückbleibt. Auch Terpenthinöl löst Spuren auf. BLYTH u. HOFMANN. Löst sich in der Wärme in flüchtigen und fetten Oelen und scheidet sich beim Erkalten aus. BLYTH u. HOFMANN.

Toluylsäure.

$$C^{16}H^8O^4 = C^{16}H^8,O^4.$$

NOAD (1847). *Phil. Mag. J.* 32, 19. — *Ann. Pharm.* 63, 288. — *Mem. chem. soc.* 3, 425. — *J. pr. Chem.* 44, 145. — *Pharm. Centr.* 1848, 178.
K. KRAUT. *Inaug. Dissert.* über Cuminol und Cymen. Gött. 1854. S. 20.

Bildung. Beim Einwirken von verdünnter Salpetersäure auf Cymen.

Darstellung. Man destillirt in einer geräumigen Retorte 1 Th. Cymen mit 4 Th. eines Gemisches von gewöhnlicher Salpetersäure mit der 6-fachen Menge Wasser unter oft wiederholter Cohobation. Die Einwirkung geschieht ruhig, das Oel wird zuerst blau dann dunkelgelb, dann zähe und sinkt zuletzt zu Boden. Wenn auf dem Destillat keine Oeltropfen mehr, sondern weifse Krystalle schwimmen, so ist die Operation beendigt und beim Erkalten füllt sich die Retorte mit weifsen Krystallen. NOAD. Wird genau nach dieser Vorschrift verfahren, welche freilich wochenlanges Kochen erfordert und die während der Operation ausgeschiedene Toluylsäure der weiteren Einwirkung der Salpetersäure entzogen, so ist die erhaltene Säure vollkommen rein. KRAUT. — Je schwächer die Säure ist und je länger man destillirt, desto reiner wird die Säure; bei starker Säure ist die Einwirkung heftig und es mischt sich Nitrotoluylsäure bei, welche nur schwierig abzuscheiden ist. Zu dieser Scheidung wird das Gemenge zuerst von Salpetersäure und einem gelben Harze befreit, indem man es mit Kalkmilch kocht, die filtrirte Lösung der Kalksalze durch Salzsäure oder Salpetersäure fällt, die ausgeschie-

denen Säuren in Barytwasser löst, im Wasserbade abdampft, die trockne Masse mit kaltem Wasser behandelt, die Lösung vom schwerlöslichen nitrotoluylsauren Baryt abfiltrirt, abdampft, wieder mit kaltem Wasser behandelt, filtrirt und dies so lange wiederholt, bis kein nitrotoluylsaurer Baryt mehr zurückbleibt, hierauf durch Säuren fällt und umkrystallisirt. NOAD.

Eigenschaften. Wird aus den Salzen durch Salzsäure oder Salpetersäure als weifse käsige, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Masse gefällt, krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln. Schmilzt beim Erhitzen und sublimirt unzersetzt in schönen Nadeln. In völlig reinem Zustande geruch- und geschmacklos, aber selbst sehr wenig verunreinigte Säure hat einen eigenthümlichen widrigen Geruch, entfernt an Bittermandelöl erinnernd.

			NOAD.	KRAUT.
16 C	96	70,58	70,20	70,18
8 H	8	5,88	5,97	5,67
4 O	32	23,54	24,83	24,15
$C^{16}H^8O^4$	136	100,00	100,00	100,00

Isomer mit Benzoeformester und anisyliger Säure.

Zersetzungen. 1. Zerfällt beim Erhitzen mit Baryt oder Kalk in Kohlensäure und Toluol ($C^{16}H^8O^4 = C^{14}H^8 + 2CO^2$). — 2. Gibt beim Kochen mit starker Salpetersäure Nitrotoluylsäure. NOAD. Verwandelt sich im thierischen Organismus in einen krystallisirbaren indifferenten Körper, der durch Aether aus dem Harn ausgeschieden werden kann. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 74, 342). Nach dem Genuss von Toluylsäure wird aus dem Harn durch Aether eine krystallisirbare Säure ausgezogen, welche aus der Lösung in Ammoniak durch Säuren amorph ausgeschieden wird und deren Silbersalz sich bald schwärzt. KRAUT.

Verbindungen. Löst sich reichlich in kochendem Wasser, beim Erkalten krystallisirend.

Die *toluylsauren Salze* ($C^{16}H^7MO^4$) werden durch unmittelbare Vereinigung oder durch doppelte Zersetzung erhalten.

Toluylsaures Ammoniak. Kleine Säulen.

Toluylsaures Kali. Durch genaues Neutralisiren der Säure mit Kali erhalten. Lange glänzende Nadeln.

Toluylsaurer Baryt. Darstellung s. oben. Undeutliche Krystalle.

			NOAD.
$C^{16}H^7O^3$	128	62,56	
BaO	76,6	37,44	37,37
$C^{16}H^7BaO^4$	204,6	100,00	

Toluylsaurer Kalk krystallisirt aus der concentrirten wässrigen Lösung in langen glänzenden Nadeln.

Toluylsaures Kupferoxyd. Das Kalisalz gibt mit Kupfervitriol einen hellblauen Niederschlag, welcher sich wenig in Wasser, in Ammoniak mit dunkelblauer Farbe löst.

			NOAD.
$C^{16}H^7O^3$	128	76,28	
CuO	39,8	23,72	24,28
$C^{16}H^7CuO^4$	167.8	100,00	

Toluylsaures Silberoxyd. Beim Fällen des neutralen Ammoniaksalzes entsteht ein käsiger Niederschlag, welcher mit kaltem Wasser gewaschen wird. Krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen Nadeln.

			NOAD.
16 C	96	39,45	39,20
7 H	7	2,88	3,03
Ag	108	44,44	44,44
4 O	32	13,13	13,33
$C^{16}H^7AgO^4$	243	100,00	100,00

Die Toluylsäure löst sich fast in jedem Verhältnisse in *Holzgeist, Weingeist* und *Aether*.

Toluylvinester.

$$C^{20}H^{12}O^4 = C^4H^5O,C^{16}H^7O^3.$$

NOAD. *Ann. Pharm.* 63, 295. — *Pharm. Centr.* 1848, 179.

Man leitet in die Lösung von Toluylsäure in absolutem Weingeist Salzsäuregas bis zur Sättigung, destillirt ungefähr $^2/_3$ ab und mischt den Rückstand mit Wasser, welches ein schweres schwarzes Oel ausscheidet. Dieses wird durch Digeriren mit Ammoniak von der freien Säure befreit, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Farblose Flüssigkeit. Siedet bei 228°, riecht angenehm nach Zimmt- und Benzoevinester, schmeckt süfslich.

			NOAD.
20 C	120	73,17	72,90
12 H	12	7,32	7,52
4 O	32	19,51	19,58
$C^{20}H^{12}O^4$	164	100,00	100,00

Sauerstoffkern $C^{16}H^6O^2$.

Phtalsäure.

$$C^{16}H^6O^8 = C^{16}H^6O^2,O^6.$$

LAURENT. *Ann. Chim. Phys.* 61, 113. — *J. pr. Chem.* 8, 13. — *Ann. Pharm.* 19, 38. — *Pharm Centr.* 1836, 442. — *Rev. scient.* 6, 76; 9, 31. — *Ann. Pharm.* 41, 107.

MARIGNAC. *Bibl. univ.* 36, 370. — *Ann. Pharm.* 42, 215. — *Pharm. Centr.* 1842, 575.

SCHUNCK. *Ann. Pharm.* 66, 197. — *Phil. Mag. J.* 32, 138; 35, 212. — *Pharm. Centr.* 1848, 627.

WOLFF u. STRECKER. *Ann. Pharm.* 75, 12, 25. — *Pharm. Centr.* 1850, 596.

Naphtalinsäure. Phtalinsäure. Alizarinsäure. Acide naphtalique.

Von LAURENT 1836 durch Behandeln von Bihydrochlor-Bichlornaphtalin mit Salpetersäure erhalten, von GERHARDT (*Compt. chim.* 1849, 222) und WOLFF u. STRECKER als identisch mit SCHUNCK's Alizarinsäure erkannt.

Bildung. Entsteht beim anhaltenden Erhitzen von Naphtalin mit Salpetersäure neben Oxalsäure ($C^{20}H^8 + 16O = C^{16}H^6O^8 + C^4H^2O^8$). — 2. Beim Einwirken von Salpetersäure auf Bihydrochlor-Bichlornaphtalin ($C^{20}H^8Cl^4$) und Bihydrochlor-Trichlornaphtalin ($C^{20}H^7Cl^5$). — 3. Bei der Oxydation des Alizarins und Purpurins durch verdünnte Salpetersäure oder Eisenoxydsalze. SCHUNCK, WOLFF u. STRECKER. ($C^{20}H^6O^6 + 2HO + 8O = C^{16}H^6O^8 + C^4H^2O^8$).

Darstellung. 1. Die bei längerem Kochen von Naphtalin mit Salpetersäure erhaltene Flüssigkeit, aus welcher sich die Nitroverbindungen abgeschieden haben, wird mit Wasser versetzt, um den Rest der Nitroverbindungen auszufällen; wird die wässrige Flüssigkeit zum Syrup verdampft, der Rückstand mit Wasser behandelt, filtrirt und wieder verdampft, so erhält man Krystalle von Nitrophtalsäure und die hiervon getrennte Mutterlauge mit Ammoniak neutralisirt, gesteht zur Krystallmasse, welche aus kochendem Wasser unkrystallisirte Blättchen von nitrophtalsaurem Ammoniak liefert. Die Mutterlauge von diesen gibt beim Eindampfen braune Körner von phtalsaurem Ammoniak, welche ausgelesen, in kochendem Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, das Salz in 6-seitigen Tafeln liefern. LAURENT. — 2. Man kocht in der Retorte 1 Th. Bihydrochlor-Bichlornaphtalin mit 4 — 5 Th. gewöhnlicher Salpetersäure, (bei 15 — 20 Grm. ist wenigstens 1-tägiges Erhitzen nöthig) verdampft zur Trockne, übergiefst den krystallischen gelben Rückstand mit Wasser, kocht bis sich das Meiste gelöst hat, filtrirt kochend vom braunen Rückstand und lässt erkalten, wo die Säure in röthlich-gelblichen, perlglänzenden Blättchen krystallisirt; die Mutterlauge liefert nach dem Abdampfen noch mehr, durch Umkrystallisiren oder durch Sublimiren und Auflösen des Anhydrids in siedendem Wasser wird die Säure farblos erhalten. LAURENT, MARIGNAC. Die von MARIGNAC (*Ann. Pharm.* 38, 14) beschriebene *Naphtalinsäure* scheint Phtalsäure zu sein, welche Nitrophtalsäure hielt. — 3. Man erwärmt Alizarin (Garancin) so lange mit Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht, als sich salpetrige Dämpfe entwickeln, wobei das dunkelbraune Alizarin gelb wird; die rothgelbe Flüssigkeit, zum Krystallisiren abgedampft, gibt eine aus Oxalsäure und Phtalsäure bestehende gelbe Krystallmasse, welche man mit kaltem Wasser wäscht, in kochendem löst, mit Kalk neutralisirt, das Filtrat mit Salzsäure versetzt und zum Krystallisiren abdampft; der gelbe Rückstand, durch kaltes Wasser vom Chlorcalcium befreit, wird in heifsem Wasser gelöst, die Lösung durch Thierkohle entfärbt und zum Krystallisiren abgedampft. Wenn die Säure durch Thierkohle nicht völlig entfärbt ist, so leitet man durch die kochende Lösung Chlorgas. SCHUNCK. WOLFF u. STRECKER erhielten beim Erhitzen von unreinem Alizarin und ganzem Krapp mit Salpetersäure reichliche Mengen der Säure. Vergl. auch GERHARDT (*Compt. chim.* 1849, 220). — Man löst Purpurin in überschüssiger Salpetersäure, dampft ein und wäscht die gelblichen Krystallblättchen mit kaltem Wasser. WOLFF u. STRECKER.

Eigenschaften. Weifse, perlglänzende Blättchen. LAURENT. 4- oder 6-seitige Tafeln. MARIGNAC. Farblose durchsichtige rhombische Tafeln. SCHUNCK. Schmilzt beim Erhitzen; röthet Lackmus, schmeckt sauer. SCHUNCK.

			LAURENT.	MARIGNAC.	SCHUNCK.
16 C	96	57,84	58,35	57,66	57,46
6 H	6	3,61	3,11	3,67	3,91
8 O	64	38,55	38,54	38,67	38,63
$C^{16}H^6O^8$	166	100,00	100,00	100,00	100,00

Die von LAURENT und MARIGNAC analysirte Säure war nach 2, die von SCHUNCK nach 3 dargestellt.

Zersetzungen 1. Verflüchtigt sich beim Erhitzen vollständig, in Wasser und Phtalsäureanhydrid zerfallend, welches sich in Oeltropfen verdichtet, die beim Erkalten zur strahlig-krystallischen Masse erstarren. Verbrennt auf dem Platinblech mit rufsender Flamme. Schunck. — 2. Wird durch Chlorgas, Salzsäure und Salpetersäure nicht zersetzt. — 3. Entwickelt beim Erhitzen mit Vitriolöl ohne alle Schwärzung Dämpfe, welche sich zu weifsen Nadeln des Anhydrids verdichten. Schunck. — 4. Zerfällt beim Erhitzen mit überschüssigem Aetzkali in Benzin und Kohlensäure. ($C^{16}H^6O^8 = C^{12}H^6 + 4CO^2$). Marignac, Schunck. — 5. Beim Kochen von Phtalsäure mit Salzsäure und Weingeist bleibt zuletzt ein schweres Oel zurück (Phtalvinester). Laurent.

Verbindungen. 1. Die Säure löst sich wenig in kaltem Wasser. Sie löst sich unzersetzt in Vitriolöl, Salzsäure und Salpetersäure.

Die *phtalsauren Salze*, *Phtalates*, sind *einfachsauer* (sauer) $= C^{16}H^6MO^8$ oder *halbsauer* (neutral) — $C^{16}H^4M^2O^8$. Die der Alkalien lösen sich leicht in Wasser, weniger in Weingeist, die übrigen sind schwer löslich oder unlöslich. Beim Erhitzen werden sie schwarz, blähen sich wurmartig auf und geben ein krystallisches Sublimat. Beim Erhitzen mit Vitriolöl liefern sie Phtalsäureanhydrid. Laurent. Sie geben beim Erhitzen einen benzinartigen Geruch, entwickeln braunes Oel und lassen kohlensaures Salz und Kohle. Schunck.

Phtalsaures Ammoniak. Die mit Ammoniak neutralisirte (oder übersättigte) wässrige Säure wird beim freiwilligen Verdunsten sauer und liefert Krystalle des einfachsauren Salzes als 2- und 2-gliedrige Säulen mit 4- oder 8-seitigen Pyramiden oder 6-seitigen Tafeln P. oP. $\breve{P}\infty$; P : P = 133° 50′; oP : P = 112°; oP : $\breve{P}\infty$ = 127. $\breve{P}\infty$: $\breve{P}\infty$ = 103° 30′, leicht spaltbar nach oP. Verliert bei 120° kein Wasser, gibt beim Erhitzen Phtalimid. Löst sich leicht in Wasser, wenig in Weingeist. Laurent, Marignac.

			Laurent. a.	Laurent. b.	Marignac.
16 C	96	52,46	52,1	51,16	52,39
N	14	7,65	9,0	9,06	7,89
9 H	9	4,92	4,9	4,95	4,94
8 O	64	34,97	34,0	34,33	34,78
$C^{16}H^5(NH^4)O^8$	183	100,00	100,0	100,00	100,00

Bei Laurent's Analyse a. war die Säure nach 1, bei b. nach 2 dargestellt.

Phtalsaures Kali. Wird in perlglänzenden Blättchen erhalten durch Abdampfen der Lösung zur Trockne und Uebergiefsen mit Aether. Sehr leicht löslich in Wasser. Laurent. Zerfliefsliche Krystallmasse. Schunck.

Phtalsaures Natron. Die wässrige Auflösung bedeckt sich beim freiwilligen Verdunsten mit einer Krystallkruste, welche aus heifsem Weingeist beim Erkalten Krystallschüppchen liefert. Leicht löslich in Wasser.

Phtalsaurer Baryt fällt beim Vermischen der concentrirten neutralen Lösung des Ammoniaksalzes mit concentrirter Chlorbaryumlösung nach einigen Augenblicken in weifsen Schüppchen nieder; löst sich in viel Wasser. Laurent. Seidenglänzende Nadeln. Schunck.

Phtalsaurer Kalk. Durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in der wässrigen Säure erhalten. Dem Barytsalz ähnlich. LAURENT, SCHUNCK.

Das Ammoniaksalz fällt nicht die Bittererdesalze. LAURENT.

Phtalsaures Zinkoxyd. Scheidet sich beim Abdampfen der Lösung von kohlensaurem Zinkoxyd in der wässrigen Säure als Krystallpulver aus. Wenig löslich in Wasser. Bläht sich beim Erhitzen auf und liefert beim Erkalten krystallisirendes Oel.

Phtalsaures Bleioxyd. Die wässrige Säure gibt mit Bleizucker ein weifses, nicht in Wasser oder Essigsäure lösliches Pulver. SCHUNCK. Beim Vermischen der kochenden verdünnten Lösung eines Bleisalzes mit phtalsaurem Ammoniak scheiden sich silberweifse Schüppchen aus. LAURENT.

			SCHUNCK
2 PbO	223,6	60,17	61,44
16 C	96	25,83	23,53
4 H	4	1,07	1,49
6 O	48	12,93	13,54
$C^{16}H^4Pb^2O^8$	371,6	100,00	100,00

Phtalsaures Silberoxyd. Scheidet sich beim Vermischen kochender Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und phtalsaurem Ammoniak in weifsen glänzenden Schüppchen aus. LAURENT, MARIGNAC. Hält hartnäckig salpetersaures Ammoniak zurück. MARIGNAC. Verpufft bei raschem Erhitzen, schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen, wird schwarz und zersetzt sich. LAURENT. Ziemlich leicht löslich in Wasser. MARIGNAC.

			MARIGNAC.	WOLFF u. STRECKER. a.	WOLFF u. STRECKER. b.
2 AgO	232	61,05	61,02	60,99	60,79
16 C	96	25,26	24,99	25,20	
4 H	4	1,05	1,20	1,15	
6 O	48	12,64	12,79	12,76	
$C^{16}H^4Ag^2O^8$	380	100,00	100,00	100,00	

Das von WOLFF u. STRECKER untersuchte Salz a. war mit der Säure aus Alizarin, b. aus Purpurin dargestellt.

Die Säure löst sich leicht in *Weingeist.*

Terephtalsäure.

$$C^{16}H^6O^8 = C^{16}H^6O^2,O^6.$$

CAILLOT (1847). *N. Ann. Chim. Phys.* 21, 28. — *J. pr. Chem.* 42, 233. — *Pharm. Centr.* 1847, 201.

Acide téréphtalique.

Bildung und Darstellung. Man destillirt Terpenthinöl mit einem grofsen Ueberschuss eines Gemisches von gleichen Theilen Salpetersäure und Wasser bis sich keine rothe Dämpfe mehr entwickeln, trennt die saure Mutterlauge vom entstandenen Harze, dampft sie ab, behandelt den Rückstand mit kaltem Wasser, welcher ein pomeranzengelbes, pechartiges Gemisch von Harz, Terephtalsäure und Terebenzinsäure zurücklässt. Die letztere lässt sich durch Weingeist oder kochendes Wasser ausziehen, aus dem Rückstand wird die Terephtalsäure durch Ammo-

niak ausgezogen, das Ammoniaksalz durch Thierkohle und durch Umkrystallisiren gereinigt und durch eine Mineralsäure gefällt.

Eigenschaften. Weifses geschmackloses Krystallpulver.

			Caillot.
16 C	96	57,84	57,98
6 H	6	3,61	3,70
8 O	64	38,55	38,32
$C^{16}H^6O^8$	166	100,00	100,00

Isomer mit Phtalsäure.

Zersetzungen. 1. Entwickelt beim Erhitzen Kohlensäure, sublimirt zum Theil unzersetzt, ganz mit Benzin durchdrungen und lässt nur wenig Kohle. — 2. Zerfällt beim Erhitzen mit Kalkhydrat völlig in Kohlensäure und Benzin.

Verbindungen. Löst sich nicht in Wasser.

Terephtalsaure Salze. Die Terephtalsäure löst sich in den Alkalien vollständig sie völlig neutralisirend (wird aus der Lösung durch Phtalsäure gefällt). Ihre Salze sind fast alle krystallisirbar; sie sind sehr verbrennlich, lassen sich, gut getrocknet, durch die Funken des Feuerzeugs entzünden und verbrennen wie Zunder mit Geruch nach Benzin.

Terephtalsaures Silberoxyd. Durch Fällung erhalten. Lässt bei 100° getrocknet beim Glühen 56,61 Proc. Silber (= 60,80 Oxyd), ist also $C^{16}H^4Ag^2O^8$.

Die Säure löst sich nicht in Weingeist oder Aether.

Sauerstoffkern $C^{16}H^4O^4$.

Phtalsäureanhydrid.

$$C^{16}H^4O^6 = C^{16}H^4O^4,O^2.$$

Laurent (1836). *Ann. Chim. Phys.* 61, 114. — *Ann. Pharm.* 19, 38. — *J. pr. Chem.* 8, 13. — *Pharm. Centr.* 1836, 443.
Marignac. *Ann. Pharm.* 42, 215. — *N. Bibl. univ.* 36, 370.

Wasserfreie Phtalsäure. Pyroalizarinsäure.

Bildung und Darstellung. Man sublimirt Phtalsäure im Mohr'schen Apparate (VI, 24).

Eigenschaften. Lange weifse seidenglänzende federartig vereinigte Nadeln, deren Durchschnitt einen Rhombus von 152° und 128° bildet, der Benzoesäure ähnlich. Schmilzt bei 105°, Laurent, und erstarrt faserig, verdampft bei stärkerem Erhitzen ohne Rückstand und bildet weifse stechende Dämpfe. Geruchlos, von schwachem nicht unangenehmen Geschmack.

			Laurent.	Marignac.	Schunck.
16 C	96	64,87	64,70	64,88	64,02
4 H	4	2,70	2,38	2,71	3,07
6 O	48	32,43	32,92	32,41	32,91
$C^{16}H^4O^6$	148	100,00	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Gibt beim Kochen mit Wasser Phtalsäure. — 2. Löst sich unter Wärmeentwicklung in Ammoniak und liefert Phtalaminsäure. ($C^{16}H^4O^6 + 2NH^3 = C^{16}NH^7O^6,NH^3$.)

Löst sich nicht in Wasser.

Bromkern $C^{16}BrH^7$.

Bromostyrol.

$$C^{14}Br^2H^8 = C^{14}BrH^7,HBr.$$

GERHARDT u. CAHOURS (1841). *N. Ann. Chim. Phys.* 1, 96.
E. KOPP. *Compt. rend.* 21, 1378. — *J. pr. Chem.* 37, 181. — *Pharm. Centr.* 1847, 238.
BLYTH u. HOFMANN. *Ann. Pharm.* 53, 305. — *Pharm. Centr.* 1845, 410.

Bromcinnamen. Bromure de Cinnamène. Bromocinnamène.

Bildung und Darstellung. Fügt man behutsam Brom zu Cinnamen, GERHARDT u. CAHOURS, E. KOPP, oder Styrol, BLYTH u. HOFMANN, so erstarrt das Ganze zur Krystallmasse, ohne dass saure Nebel von Hydrobrom entweichen. Man setzt Brom in geringem Ueberschuss zu und stellt die gelbe Masse einige Zeit an die Luft bis sie weifs ist, oder presst sie zwischen Papier aus und lässt sie aus Weingeist oder Aether krystallisiren.

Eigenschaften. Krystallisirt aus Aether in Nadeln, GERHARDT und CAHOURS, aus Aetherweingeist bei freiwilligem Verdunsten in schönen rhombischen Blättern, bei raschem Erkalten in feinen Nadeln, E. KOPP. Lässt sich aus Aether oder Weingeist nicht in deutlichen Krystallen erhalten, BLYTH u. HOFMANN. Riecht eigenthümlich gewürzhaft, nicht unangenehm, reizt aber die Augen zu Thränen, E. KOPP; riecht eigenthümlich durchdringend zugleich an Citronenöl und Wacholderöl erinnernd. BLYTH u. HOFMANN. Schmilzt bei 67° und bleibt beim Abkühlen oft bei 30° noch fest, erstarrt dann aber bei der geringsten Bewegung. E. KOPP. Schmilzt in kochendem Wasser. BLYTH u. HOFMANN. Siedet bei 230° und lässt sich fast ganz unzersetzt destilliren. E. KOPP.

			GERHARDT u. CAHOURS.	BLYTH u. HOFMANN.
16 C	96	36,36	36,55	36,23
8 H	8	3,03	3,04	3,18
2 Br	160	60,61		59,83
$C^{16}HBr^2H^8$	264	100,00		99,24

Zersetzungen. Verliert beim Behandeln mit Salpetersäure alles Brom und bildet eine krystallisirbare Materie, welche Nitrobenzosäure zu sein scheint. E. KOPP. Bildet mit weingeistigem Kali Bromkalium und eine Bromverbindung, welche $C^{14}BrH^7$ zu sein scheint. GERHARDT u. CAHOURS, E. KOPP, BLYTH u. HOFMANN.

Verbindungen. Löst sich nicht in Wasser, ertheilt ihm jedoch Geruch und Geschmack. Löst sich leicht in Weingeist, ist nach allen Verhältnissen mit Aether mischbar. — Scheidet sich beim Erkalten der

kochenden weingeistigen Lösung als ein schweres Oel aus, das auch beim Erkalten flüssig bleibt, aber beim Schütteln plötzlich fest wird. BLYTH u. HOFMANN.

Chlorkern $C^{16}ClH^7$.

Chlorostyrol.

$$C^{16}Cl^2H^8 = C^{16}ClH^7,ClH.$$

BLYTH u. HOFMANN (1845). *Ann. Pharm.* 53, 309. — *Pharm. Centr.* 1845, 411.
LAURENT. *Compt. rend.* 22, 790.
Chlorure de styrol.

Man leitet langsam Chlor im Schatten durch kalt erhaltenes Styrol bis sich Salzsäure zu entwickeln anfängt. (Da durch mehr Chlor im Styrol Wasserstoff durch Chlor substituirt wird, so ist es schwer, die Verbindung rein zu erhalten.) BLYTH u. HOFMANN.

Dicke Flüssigkeit vom Geruch und Geschmack des Bromostyrols.

			BLYTH u. HOFMANN.
16 C	96	54,92	55,26
8 H	8	4,57	4,70
2 Cl	70,8	40,51	
$C^{16}H^8Cl^2$	174,8	100,00	

Zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Salzsäure und Bildung eines Oeles, welches $C^{16}ClH^7$ zu sein scheint. Dieses Oel entsteht in gröfserer Menge beim Destilliren von Chlorostyrol über Aetzkalk. BLYTH und HOFMANN.

Beim Behandeln von Chlorostyrol mit Kali entsteht $C^{16}ClH^7$, LAURENT. — Nach LAURENT existirt auch eine Verbindung, worin 2 At. H durch 8 At. Cl ersetzt sind, $C^{16}H^6Cl^8 = C^{16}Cl^2H^6,6Cl$.

Sauerstoffchlorkern $C^{16}Cl^2H^4O^2$.

Bichlorphtalsäure.

$$C^{16}Cl^2H^4O^8 = C^{16}Cl^2H^4O^2,O^6.$$

WOLFF u. STRECKER (1850). *Ann. Pharm.* 75, 16.

Bildete sich einmal aus Naphtalin neben einer 2 bis 3 At. Cl haltenden Chlornaphtalinsäure. Die weingeistige Lösung mit Kali neutralisirt, scheidet bald silberglänzende Blättchen aus.

		bei 140°	WOLFF u. STRECKER.
16 C	96	30,85	30,4
2 Cl	70,8	22,75	
2 H	2	0,64	0,7
2 K	78,4	25,19	24,3
8 O	64	20,57	
$C^{16}Cl^2H^2K^2O^8$	311,2	100,00	

Sauerstoffchlorkern $C^{16}Cl^3H^3O^2$.

Trichlorphtalsäure.

$$C^{16}Cl^3H^3O^8 = C^{16}Cl^3H^3O^2,O^6.$$

LAURENT (1843). *Rev. scient.* 13, 603.

Wird *Sexichlornaphtalin* mehrere Tage mit Salpetersäure gekocht und das Product mit Wasser vermischt, so scheidet sich eine harzige Masse aus und die Flüssigkeit liefert nach dem Eindampfen einen Krystallbrei von Trichlorphtalsäure, welcher, wiederholt zwischen Fliefspapier ausgepresst und aus kochendem Wasser umkrystallisirt, Krystallkörner liefert. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, Weingeist und Aether. — Zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Trichlorphtalsäureanhydrid. — Das Ammoniaksalz gibt mit Silbersalzen einen weifsen Niederschlag.

Sauerstoffchlorkern $C^{16}Cl^3HO^4$.

Trichlorphtalsäureanhydrid.

$$C^{16}Cl^3HO^6 = C^{16}Cl^3HO^4,O^2.$$

LAURENT.

Wird bei der trocknen Destillation der Trichlorphtalsäure erhalten. Farblos. Erstarrt nach dem Schmelzen nadelförmig. Gibt mit Ammoniak eine Verbindung, welche in Silbersalzen einen weifsen Niederschlag erzeugt.

Nitrokern $C^{16}XH^7$.

Nitrostyrol.

$$C^{16}NH^7O^4 = C^{16}XH^7.$$

E. SIMON 1839. *Ann. Pharm.* 31, 266. — *Pharm. Centr.* 1839, 858.
BLYTH u. HOFMANN. *Ann. Pharm.* 53, 297. — *Pharm. Centr.* 1845, 406.

Bildung (s. VI, 379).

Darstellung. 1. Man destillirt Styrol mit gewöhnlicher Salpetersäure bis es völlig in ein braunes Harz verwandelt ist, wäscht und destillirt dieses mit Wasser, wobei mit den Wasserdämpfen Nitrostyrol übergeht. SIMON. Bei zu langem Destilliren kann Benzoesäure mit übergehen. — Auf diese Weise erhält man nur sehr wenig Nitrostyrol. BLYTH und HOFMANN (vergl. VI, 379). — 2. Tröpfelt man Styrol in rauchende Salpetersäure, so fällt Wasser daraus gelbes weiches Harz; dieses mit kaltem Wasser gewaschen und dann mit Wasser destillirt, lässt etwas mehr Nitrostyrol übergehen, als bei Anwendung weniger starker Säure. BLYTH und HOFMANN.

Eigenschaften. Krystallisirt aus Weingeist in Säulen des 2- und 2-gliedrigen Systems $\infty P . \infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . \bar{P} \infty$ mit vorwaltenden Flächen $\infty \bar{P} \infty$; $\infty P : \infty P$ (u : u') = 97°, G. ROSE. Riecht sehr stark nach Zimmtöl, schmeckt aber viel schärfer, reizt die Augen zu Thränen und verursacht auf der Haut Blasen wie Senföl. Geht mit Wasserdämpfen als Oel über.

16 C	96	64,43	64,27
N	14	9,39	10,30
7 H	7	4,70	5,11
4 O	32	21,48	21,32
$C^{16}NH^7O^4$	149	100,00	100,00

Beim Destilliren mit weingeistigem Kali gehen mit dem Weingeist rothgelbe Tropfen eines Oeles über, welches wohl dem Azobenzid analog ist. Es gelang nicht, mittelst Hydrothionammoniak eine Base daraus darzustellen. Blyth u. Hofmann.

Löst sich in kochendem *Weingeist*, beim Erkalten krystallisirend.

Nitrometastyrol.

$$C^{16}NH^7O^4 = C^{16}XH^7.$$

Glenard u. Boudault (1844). *Compt. rend.* 19, 509. — *N. J. Pharm.* 6, 257. — *J. pr. Chem.* 33, 466.
Blyth u. Hofmann. *Ann. Pharm.* 53, 316. — *Pharm. Centr.* 1845, 425.

Bildung (s. VI, 382).

Darstellung. Man löst Metastyrol in so viel kochender rauchender Salpetersäure als gerade hinreichen würde, um es in der Kälte gelöst zu erhalten, fällt mit Wasser und wäscht die ausgeschiedene weifse käsige Masse mit Wasser und dann mit Weingeist, um etwa eingemengte Benzoesäure auszuziehen. Wird zu wenig Salpetersäure angewandt, so scheidet beim Erkalten die Flüssigkeit eine schleimige Masse aus, welche noch unverändertes Metastyrol enthält, welches beim Behandeln mit Vitriolöl zurückbleibt; bei zu langem Kochen wirkt die Salpetersäure tiefer zersetzend ein. (Vergl. VI, 382.)

Eigenschaften. Weifses oder gelbliches amorphes Pulver.

			Blyth u. Hofmann.
14 C	96	64,43	61,32
N	14	9,39	10,06
7 H	7	4,70	4,71
4 O	32	21,48	23,91
$C^{14}NH^7O^4$	149	100,00	100,00

Hält wohl Binitrometastyrol eingemengt. Blyth u. Hofmann.

Zersetzungen. 1. Verbrennt bei schwachem Erwärmen mit schwacher Verpuffung, Glenard u. Boudault, und Verbreitung eines auffallenden Bittermandelölgeruchs. Blyth u. Hofmann. — 2. Scheidet beim Erhitzen mit Aetzkalk sehr viel Kohle aus, entwickelt Ammoniak und es geht ein Anilin haltendes braunes Oel über. Blyth u. Hofmann.

Löst sich nicht in *Wasser*, *Weingeist* und *Aether*.

Nitrophtalin.

$$C^{16}NH^7O^4 = C^{16}XH^7.$$

L. Dusart (1855). *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 332. — *Chem. Centr.* 1856, 7.

Bildung. Beim Einwirken von Kali auf Nitronaphtalin, $C^{20}NH^8O^4 = C^{16}NH^7O^4 + 4C$.

Darstellung. Man mischt zur Auflösung von 2 Th. Aetzkali in möglichst wenig Wasser 1 Th. frisch gelöschten Kalk und trägt in das Gemenge allmälig Nitronaphtalin ein. Die Einwirkung beginnt fast sogleich, indem das Gemenge röthlich wird; man erhält die Masse ungefähr 6 Stunden in einer 100° nicht überschreitenden Temperatur, rührt zuweilen um, ersetzt das verdampfende Wasser, bringt sie dann in eine grofse Menge Wasser, lässt absetzen, hebt die alkalische, durch Nitrophtalinsäure tief gelb gefärbte Flüssigkeit ab, wäscht den Bodensatz mit Wasser bis dieses nur noch schwach gefärbt wird, zieht aus dem braunen Rückstand den Kalk durch verdünnte Salzsäure aus und wäscht auf dem Filter mit Wasser. Das Nitrophtalin kann von der beigemengten braunen Materie nur durch Destilliren mit Wasserdämpfen befreit werden, wobei es in beim Erkalten krystallisirende Oeltropfen übergeht. Für sich destillirt wird das Product weniger rein.

Eigenschaften. Strohgelb, sehr krystallisch, krystallisirt aus heifsem Weingeist beim Erkalten in langen Nadeln, geschmacklos, von schwachem Geruch. Schmilzt bei 48°, fängt bei 280° an zu kochen und geht bei 300 — 320° reichlich über, wenig kohligen Rückstand lassend.

			Dusart.
16 C	96	64,43	63,94
N	14	9,39	10,20
7 H	7	4,70	4,79
4 O	32	21,48	21,07
$C^{16}NH^7O^4$	149	100,00	100,00

Isomer mit Nitrostyrol.

Zersetzungen. 1. Gibt bei der Destillation einen geringen, der Zuckerkohle ähnlichen kohlenstoffreichen Rückstand, welcher sich reichlich in Vitriolöl löst, daraus durch Wasser in schmutzigrothen Flocken gefällt wird, sich in Weingeist wenig löst, ihm aber eine röthliche Farbe ertheilt und für sich in einer Röhre erhitzt, ein rothes, beim Erkalten krystallisirendes Oel und viel Kohle liefert. — 2. Löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe. — 3. Bildet beim Erhitzen mit starker Kalilauge Nitrophtalinsäure, weniger leicht mit Baryt- oder Kalkhydrat. Bei der trocknen Destillation mit Kalikalk entwickelt sich viel Ammoniak, es destillirt ein riechendes Oel und die Wände der Retorte bedecken sich mit langen gelben Nadeln, die sich in Vitriolöl mit schöner veilchenblauer Farbe lösen. Das Oel löst sich etwas in Wasser, die Lösung gibt mit Eisenoxydsalzen einen indigblauen Niederschlag. — 4. Gibt mit Hydrothionammoniak Phtalidin und Schwefel. ($C^{16}NH^7O^4 + 6HS = C^{16}NH^9 + 4HO + 6S$.

Verbindungen. Löst sich nicht in kaltem Wasser; dem mit ihm destillirten Wasser ertheilt es einen gewürzhaften Geruch und scheidet sich daraus beim Erkalten in seidenglänzenden Nadeln aus.

Löst sich wenig in kaltem, leicht in heifsem *Weingeist*; löst sich reichlich in *Aether* und *Steinkohlenöl.*

Nitrotoluylsäure.

NOAD (1847). *Phil. Mag. J.* 32, 25. — *Mem. Chem. soc.* 3, 431. — *Ann. Pharm.* 63, 497. — *Pharm. Centr.* 1848, 180.

Bildung. Beim Kochen von Cymen mit der stärksten rauchenden Salpetersäure, (mit schwächerer entsteht ein krystallischer neutraler Körper, welcher sich nicht leicht in Nitrotoluylsäure verwandeln lässt) NOAD; beim Erhitzen mit einem Gemenge von Salpetersäure und Vitriolöl. KRAUT.

Darstellung. 1. Man destillirt Cymol so lange mit der stärksten rauchenden Salpetersäure, als sich noch rothe Dämpfe zeigen. Der Rückstand setzt beim Erkalten viele Krystalle ab und gibt mit Wasser einen starken Niederschlag; die ganze Masse wird auf dem Filter mit kaltem Wasser gewaschen, mit Ammoniak digerirt, filtrirt, wobei wenig ölige Materie zurückbleibt, das Filtrat durch Salzsäure zersetzt, die ausgeschiedene Nitrotoluylsäure mit Wasser gewaschen, getrocknet, in heifsem Weingeist gelöst, mit Thierkohle gekocht und das Filtrat freiwillig verdunsten gelassen.

Eigenschaften. Schöne blassgelbe rhombische Säulen.

			NOAD.
16 C	96	53,04	52,90
N	14	7,74	7,96
7 H	7	3,87	4,00
8 O	64	35,35	35,14
$C^{16}NH^7O^8$	181	100,00	100,00

Die Säure wird durch mehrtägige Digestion mit Salpeterschwefelsäure nicht verändert.

Verbindungen. Löst sich wenig in kaltem Wasser.

Nitrotoluylsaures Ammoniak. Lange Nadeln. Verliert schon beim Kochen mit Thierkohle alles Ammoniak.

Nitrotoluylsaures Kali. Krystallisirt schwierig in kleinen Nadeln. Sehr löslich.

Das *Natronsalz* ist nicht krystallisirt erhalten.

Nitrotoluylsaurer Baryt. Das Ammoniaksalz gibt mit Chlorbaryum einen weifsen käsigen Niederschlag, der sich in heifsem Wasser reichlich löst und beim Erkalten sternförmig vereinigte Nadeln liefert, die beim Trocknen glänzend werden und nach dem Umkrystallisiren 30,54 Proc. BaO halten; also $C^{16}XH^6BaO^4$ sind.

Nitrotoluylsaurer Strontian. Wie das Barytsalz dargestellt und diesem sehr ähnlich, nur sind die Krystalle gröfser und leichter in kochendem Wasser löslich.

Nitrotoluylsaurer Kalk. Wird aus Chlorcalciumlösung durch das Ammoniaksalz krystallisch gefällt; löst sich in Wasser leichter als das Barytsalz und krystallisirt daraus in schiefen rhombischen Säulen. Hält 14,27 Proc. Kalk, ist also $C^{16}XH^6CaO^4$.

Nitrotoluylsaures Kupferoxyd. Kupfervitriol gibt mit dem völlig neutralen Ammoniaksalz einen Niederschlag, welcher ein basisches Salz ist.

Nitrotoluylsaures Silberoxyd. Salpetersaures Silberoxyd gibt mit dem Ammoniaksalz einen käsigen, dem Chlorsilber sehr ähnlichen Niederschlag, der sich in kochendem Wasser reichlich löst (bei längerem Kochen wird er geschwärzt): die Lösung scheidet beim Erkalten fadenförmige Krystalle ab, die in Weingeist sich nur wenig lösen.

			NOAD.
16 C	96	33,33	33,00
N	14	4,86	
6 H	6	2,08	2,12
Ag	108	37,51	37,45
8 O	64	22,22	
$C^{16}NH^6AgO^8$	298	100,00	

Die Nitrotoluylsäure löst sich in heifsem Weingeist.

Nitrodracylsäure.

$$C^{16}NH^7O^8 = C^{16}XH^7O^4 ?$$

GLÉNARD u. BOUDAULT (1844). *N. J. Pharm.* 6, 255.

Bildung (s. VI, 176).

Darstellung. Man destillirt Toluol (Dracyl) mit viel rauchender Salpetersäure bis ungefähr 3/4 übergegangen sind; beim Erkalten scheidet sich im Rückstand eine Krystallmasse aus, welche sich im heifsen Wasser löst, während Nitrotoluol zu Boden sinkt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wird die Nitrodracylsäure rein erhalten.

Eigenschaften. Weifse glänzende feine Nadeln zu sehr leichten Sternen vereinigt. Verflüchtigt sich beim Erhitzen auf Platinblech mit starkem durchdringendem Geruch, einen kaum merklichen kohligen Rückstand lassend, und sublimirt in feinen Nadeln.

			GLÉNARD u. BOUDAULT.
16 C	96	53,05	52,34
N	14	7,73	8,00
7 H	7	3,86	3,46
8 O	64	35,36	36,20
$C^{16}NH^7O^8$	181	100,00	100,00

GLÉNARD u. BOUDAULT nehmen die Formel $C^{16}NH^6O^4$ an. — [Ist vielleicht durch Nitrostyrol verunreinigte Nitrobenzoesäure. L.]

Verbindungen. Unlöslich in kaltem, wenig löslich in heifsem Wasser; die Lösung fängt bei 70° an zu krystallisiren, bei 60° hat sich die Säure gröfstentheils ausgeschieden. Sie treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus; die Lösungen ihrer Salze werden durch starke Säuren zersetzt; aus concentrirten Lösungen scheidet sich die Säure hierbei als weifse amorphe Masse aus. — Die Salze schmelzen auf glühenden Kohlen.

Die Salze der Alkalien bilden sich durch unmittelbare Vereinigung und sind sehr löslich; die übrigen Salze entstehen durch doppelte Zersetzung, oder durch Kochen der Säure mit einem Oxyd oder kohlensaurem Salze.

Die Nitrodracylsäure gibt mit Eisenoxydulsalzen einen weifsen Niederschlag, der beim Kochen roth wird; sie fällt nicht die Eisenoxydsalze.

Nitrodracylsaures Kupferoxyd. Grünes, in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver.

Nitrodracylsaures Bleioxyd. Krystallisirt in weifsen glänzenden strahligen Nadeln; ziemlich leicht löslich in Wasser. Hält 38,50 Proc. Bleioxyd.

Nitrodracylsaures Silberoxyd. Krystallwarzen, ziemlich leicht löslich in Wasser.

Die Säure löst sich sehr leicht in Weingeist.

Nitrotoluylformester.

$$C^{18}NH^{9}O^{8} = C^{2}H^{3}O,C^{16}NH^{6}O^{7}.$$

NOAD.

Wird die mit Salzsäuregas gesättigte Lösung der Nitrotoluylsäure in Holzgeist destillirt, so bleibt in der Retorte der Ester als ein durch Zersetzungsproducte des Holzgeistes schwarz gefärbtes Oel, welches mit Wasser gewaschen, nach einigen Stunden erstarrt, sich aber wegen des hohen Siedepunkts nicht durch Destilliren mit Wasser reinigen lässt. Wird es in starker Salpetersäure gelöst und einige Minuten damit gekocht, so wird durch Wasser aus der Lösung ein klares gelbes Oel abgeschieden, welches mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen, bald zur Krystallmasse erstarrt, die aus Aether umkrystallisirt und im Wasserbade getrocknet wird.

Eigenschaften. Das über dem Ester abdestillirte Wasser setzt ihn in farblosen sternförmig vereinigten Nadeln ab. Riecht nicht so angenehm wie der Vinester.

			NOAD.
18 C	108	55,38	54,84
N	14	7,18	
9 H	9	4,61	4,83
8 O	64	32,83	
$C^{18}NH^{9}O^{8}$	195	100,00	

Zerfällt mit weingeistigem Kali in Holzgeist und das Kalisalz.

Nitrotoluylvinester.

$$C^{20}NH^{11}O^{8} = C^{4}H^{5}O,C^{16}NH^{6}O^{7}.$$

NOAD.

Man destillirt die mit Salzsäuregas gesättigte weingeistige Lösung der Säure so lange bis das übergehende Gemisch von Salzsäure und Weingeist anfängt sich mit Wasser zu trüben; das in der Retorte gebliebene Oel erstarrt zur Krystallmasse, welche mit kohlensaurem Kali und dann mit Wasser gewaschen und zwischen Fliefspapier getrocknet wird.

Eigenschaften. Schmilzt im Wasserbade zur klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten zur strahligen Krystallmasse wird. Riecht angenehm.

			NOAD.
20 C	120	57,42	57,26
N	14	6,69	
11 H	11	5,26	5,37
8 O	64	30,63	
$C^{20}NH^{11}O^{8}$	209	100,00	

Liefert mit Kali Weingeist und das Kalisalz. Gibt mit Ammoniak kein Nitrotoluylamid.

Nitrokern $C^{16}X^3H^5$.

Nitrococcussäure.

$$C^{16}N^3H^5O^{18} = C^{16}X^3H^5,O^6.$$

WARREN DE LA RUE (1847). *Mem. Chem. soc.* 3, 469. — *Ann. Pharm.* 64, 23. — *Pharm. Centr.* 1848, 86.

Bildung und Darstellung. Man trägt 3 Th. Carminsäure allmälig in 20 Th. warme Salpetersäure von 1,4 sp. Gew., wobei eine heftige Entwicklung von salpetriger Säure stattfindet. Wenn alles eingetragen ist und die Einwirkung nachlässt, wird die Flüssigkeit 2 Stunden lang zum Kochen erhitzt, wobei die meiste Salpetersäure fortgeht; beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von Nitrococcussäure und Oxalsäure. Dieser wird in kochendem Wasser gelöst und die Oxalsäure durch salpetersaures Bleioxyd ausgefällt; das gelbe Filtrat setzt beim Eindampfen noch mehr oxalsaures Bleioxyd ab und liefert dann beim Erkalten rhombische Säulen von Nitrococcussäure, welche ausgepresst und wiederholt aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden. — Man kann auch das carminsaure Bleioxyd mit Salpetersäure behandeln.

Eigenschaften. Krystallisirt in schönen gelben rhombischen Tafeln mit 2 At. Krystallwasser (5,96 Proc.), welches bei 100° entweicht. Die Lösung färbt die Haut gelb.

		bei 100°	WARREN DE LA RUE.
16 C	96	33,45	33,75
3 N	42	14,63	14,97
5 H	5	1,74	1,91
18 O	144	50,18	49,37
$C^{16}N^3H^5O^{18}$	287	100,00	100,00

Isomer mit Methyltrinitrosalicylsäure und Trinitranissäure.

Zersetzungen. 1. Entwickelt beim Kochen mit Wasser und Silberoxyd viel Kohlensäure, die Flüssigkeit gibt beim Erwärmen einen braunen Niederschlag; das Filtrat liefert beim Abdampfen ein Silbersalz, welches 38,10 Proc. AgO; 23,64 Proc. C und 1,26 Proc. H hält, und welches, durch Salzsäure zersetzt, eine in langen Nadeln krystallisirende, wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether lösliche Säure liefert. — 2. Die wässrige Nitrococcussäure löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwicklung und färbt sich dabei dunkler. — 3. Sie wird durch Hydrothionammoniak unter Ausscheidung von Schwefel in eine andere Säure verwandelt.

Verbindungen. Die Nitrococcussäure löst sich in heifsem Wasser viel reichlicher als in kaltem.

Die *nitrococcussauren Salze* sind gelb, in Wasser gröfstentheils, auch in Weingeist löslich und verpuffen beim Erhitzen sehr heftig.

Nitrococcussaures Ammoniak. Wird durch die Lösung der krystallisirten Säure in Aether Ammoniakgas geleitet, so scheiden sich an den Wänden Büschel von Krystallnadeln aus, die mit Aether gewaschen und zwischen Papier getrocknet werden. Sublimirt beim Erhitzen wohl nicht unzersetzt.

			Warren de la Rue.
16 C	96	29,09	29,05
5 N	70	21,21	
12 H	12	3,64	3,97
19 O	152	46,06	
$C^{16}N^3H^3(NH^4)^2O^{18}$ + Aq.	230	100,00	

			Warren de la Rue.
2 NH^4O	52	15,76	15,91
$C^{16}N^3H^3O^{16}$	269	81,81	
HO	9	2,63	
$C^{16}N^3H^3(NH^4)^2O^{18}$ + Aq.	330	100,00	

Nitrococcussaures Kali. 1. Man neutralisirt die wässrige Säure vorsichtig mit kohlensaurem Kali, dampft ein, erkältet und reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisiren. — 2. Man fällt die Lösung der Säure in Aether vorsichtig durch weingeistiges Kali, wäscht den blassgelben Niederschlag mit Aether, trocknet, löst ihn in möglichst wenig kaltem Wasser und vermischt die Lösung mit dem 5-fachen Volum absolutem Weingeist; nach einiger Zeit scheiden sich wohlgebildete Krystalle aus (auf Zusatz von Aether noch mehr), die mit Aether gewaschen und getrocknet werden.

		bei 100°	Warren de la Rue.
2 KO	94,4	25,89	25,83
16 C	96	26,45	26,46
3 N	42	11,57	
3 H	3	0,83	1,18
16 O	128	35,26	
$C^{16}N^3H^3K^2O^{18}$	363,4	100,00	

Durch Vermischen der Lösung mit freier Nitrococcussäure wird kein saures Salz erhalten.

Nitrococcussaurer Baryt. Man löst die Säure in Barytwasser, leitet Kohlensäure hindurch, erwärmt, filtrirt, concentrirt das Filtrat auf dem Wasserbade, filtrirt von etwas ausgeschiedenem kohlensaurem Baryt, dampft bis zur Bildung einer Krystallhaut ein und lässt erkalten. Kleine gelbe Krystalle, unlöslich in Weingeist.

Nitrococcussaures Kupferoxyd. Die Lösung von kohlensaurem Kupferoxyd in der wässrigen Säure gibt beim Abdampfen blass-apfelgrüne Nadeln.

Nitrococcussaures Silberoxyd. Man löst Silberoxyd in der kalten wässrigen Säure und lässt das Filtrat im Vacuum über Vitriolöl verdunsten. Lange gelbe voluminöse Nadeln, die bei 100° pomeranzengelb werden. Verpufft beim raschen Erhitzen etwas über 200° mit grofser Heftigkeit, lässt sich bei langsamem Erhitzen und bei kleinen Mengen ohne Verpuffung zersetzen. Löst sich in Wasser und Weingeist.

			Warren de la Rue.
2 AgO	232	46,31	46,00
16 C	96	19,16	18,99
3 N	42	8,38	
3 H	3	0,60	0,75
16 O	128	25,55	
$C^{16}N^3H^3Ag^2O^{18}$	501	100,00	

Die Nitrococcussäure löst sich in *Weingeist* und sehr leicht in *Aether*.

Sauerstoffnitrokern $C^{16}XH^5O^2$.

Nitrophtalsäure.

$$C^{16}NH^5O^{12} = C^{16}XH^5O^2,O^6.$$

LAURENT (1840). *Rev. scient.* 6, 88. — *Ann. Pharm.* 41, 104. — *Rev. scient.* 9, 31; 13, 602. — *Compt. rend.* 31, 539.
MARIGNAC. *Ann. Pharm.* 38, 1.

Nitronaphtalinsäure. Acide nitronaphtalésique.

Bildung. Bei längerem Einwirken von Salpetersäure auf Naphtalin.

Darstellung. 1. Die bei der Darstellung von Phtalsäure aus Naphtalin erhaltenen Krystalle (VI, 385) werden mehrmals umkrystallisirt. LAURENT. — 2. Man destillirt Naphtalin mehrere Tage lang mit Salpetersäure in einer tubulirten Retorte, indem man immer frische Salpetersäure nachgiefst, sobald sich keine rothe Dämpfe mehr entwickeln und behandelt jeden Abend den Rückstand mit Wasser, um die gebildete geringe Menge Nitrophtalsäure auszuziehen, verdampft, um diese von einem beigemengten Harz zu reinigen, die Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit wenig kaltem Wasser, welches durch Vermittlung von etwas zurückgebliebener Salpetersäure das Harz auszieht und den gröfsten Theil der Säure ungelöst als gelbes Pulver zurücklässt, welches mehrmals aus kochendem Wasser umkrystallisirt wird. — Oder man schüttelt den wässrigen Auszug mit Aether, welcher das Harz auflöst, lässt die wässrige Flüssigkeit verdunsten und reinigt den Rückstand durch Umkrystallisiren. MARIGNAC.

Eigenschaften. Blassgelbe Krystalle des 2- u. 1-gliedrigen Systems, welche rhomboidale oder meistens, durch Abstumpfung der spitzen Winkel, sechsseitige Tafeln bilden. Fig. 106, i : u = 104°; u : u = etwa 125°; i : t = 124°; gewöhnlich mit hemiedrischer Ausbildung, aus der wässrigen Lösung mit stark gestreiften Flächen.

			LAURENT.	MARIGNAC.
16 C	96	45,50	45,68	45,43
N	14	6,63	6,70	6,63
5 H	5	2,37	2,59	2,53
12 O	96	45,50	45,03	45,41
$C^{16}NH^5O^{12}$	211	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Zerfällt bei vorsichtigem Erhitzen in Wasser und Nitrophtalsäureanhydrid. MARIGNAC. — 2. Schmilzt bei rascherem Erhitzen, bläht sich auf unter Entwicklung von Wasser und etwas Nitrophtalsäureanhydrid, der Rückstand färbt sich, entwickelt salpetrige Dämpfe und zersetzt sich endlich, plötzlich viel Kohle lassend; bei sehr raschem Erhitzen tritt bisweilen Verpuffung ein. LAURENT, MARIGNAC. — 3. Wird die Bleiverbindung in Wasser vertheilt und durch Hydrothion zersetzt, so wird die farblose, von Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit in gelinder Wärme ganz geruchlos und trübt sich nur schwach durch Schwefel; nach einiger Zeit aber (oder sogleich beim Kochen) scheidet sich ein in Wasser, Salzsäure, Weingeist und Aether unlöslicher Körper ab, der sich in Kali mit dunkelbrauner Farbe löst und durch Säuren daraus gefällt wird. — Wird die noch farblose, nicht mehr nach Hydrothion riechende Säure mit Bleizucker versetzt, so entsteht ein weifslicher Niederschlag, welcher nach dem Trocknen beim Erhitzen verpufft und welcher $C^{16}NH^4O^9,3PbO$ enthält. MARIGNAC.

Verbindungen. Die Nitrophtalsäure löst sich wenig in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser. LAURENT, MARIGNAC.

Die Nitrophtalsäure bildet *einfachsaure* (saure) Salze $=C^{16}XH^4MO^8$ und *halbsaure* (neutrale) $= C^{16}XH^3M^2O^8$.

Nitrophtalsaures Ammoniak. a. *Einfach.* Die Lösung der Säure in Ammoniak setzt selbst bei freiwilligem Verdunsten vorzugsweifse glänzende Blättchen des einfachsauren Salzes ab, denen nur bisweilen kleinere dickere Krystalle des neutralen Salzes beigemengt sind. Das einfachsaure Salz $C^{16}XH^4(NH^4)O^8 + Aq.$ scheidet sich auch aus der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung des neutralen Salzes aus; es bildet gewöhnlich Säulen mit Pyramiden, oder rhomboidale oder 6-seitige Tafeln. Verliert bei 120° kein Wasser.

b. *Halb.* Das neutrale Salz krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen, gewöhnlich mit Abstumpfungen der stumpfen Kanten. Fig. 81, i : u = 103°; u : u' = etwa 127°. Entwickelt beim Erhitzen Nitrophtalsäure, gibt mit trocknem Ammoniakgas eine eigenthümliche Verbindung. LAURENT.

			LAURENT.
16 C	96	39,18	39,33
3 N	42	17,15	17,70
11 H	11	4,49	4,73
12 O	96	39,18	38,24
$C^{16}NH^3(NH^4)^2O^{12}$	245	100,00	100,00

Nitrophtalsaurer Baryt. Entsteht beim Kochen von kohlensaurem Baryt mit selbst überschüssiger Säure als unlösliches gelbes Pulver, welches, bei 100° getrocknet kein Wasser hält und bei starkem Erhitzen verpufft. Hält 44,28 Proc. Baryt, ist also $C^{16}XH^3Ba^2O^8$. MARIGNAC.

Das Ammoniaksalz gibt mit Chlorbaryum auch in kochender verdünnter Lösung einen weifsen Niederschlag. Die Niederschläge mit Strontian- und Kalksalzen sind etwas löslicher. LAURENT.

Nitrophtalsaures Bleioxyd. Ein neutrales Salz lässt sich nicht erhalten. MARIGNAC. — *Basisch.* Das Ammoniaksalz gibt mit Bleizuckerlösung einen flockigen Niederschlag, der beim Kochen sich in ein gelbliches Pulver verwandelt. Löst sich nicht in Wasser. Verpufft beim Erhitzen. MARIGNAC.

			MARIGNAC.
4 PbO	447,2	69,89	69,56
16 C	96	15,00	15,67
N	14	2,19	
3 H	3	0,47	0,54
10 O	80	12,55	
$C^{16}NH^3Pb^2O^{12},2PbO$	640,2	100,00	

Nitrophtalsaures Silberoxyd. Durch Fällen von salpetersaurem Silberoxyd durch das Ammoniaksalz. Weifses Pulver, verpufft beim Erhitzen plötzlich mit Lichtentwicklung, LAURENT, MARIGNAC; bei sehr vorsichtigem Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich ohne Explosion. LAURENT.

			Laurent.	Marignac.
16 C	96	22,59		22,56
N	14	3,29		2,85
3 H	3	0,71		0,86
2 Ag	206	50,82	50,00	49,64
10 O	96	22,59		23,09
$C^{16}NH^3Ag^2O^{12}$	425	190,00		100,00

Die Nitrophtalsäure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Sauerstoffamidkern $C^{16}AdH^5O^2$.

Phtalaminsäure.

$$C^{16}NH^7O^6 = C^{16}AdH^5O^2,O^4.$$

Marignac (1842). *Ann. Pharm.* 42, 219. — *N. Bibl. univ.* 36, 370.
Laurent. *N. Ann. Chim. Phys.* 23, 117. — *J. pr. Chem.* 45, 174.

Phtalamid. Naphtalamid. Acide phtalamique.

Bildung (VI, 386).

Nicht in freiem Zustande bekannt, weil sie beim Eindampfen Wasser aufnimmt und saures phtalsaures Ammoniak liefert. ($C^{16}NH^7O^6 + 2HO = C^{16}H^5(NH^4)O^8$.)

Phtalaminsaures Ammoniak. Die mit Aetzammoniak versetzte weingeistige Lösung des Phtalsäureanhydrids scheidet beim Erkalten Krystalle von phtalaminsaurem Ammoniak aus. Kleine farblose durch 2 Endflächen zugeschärfte Säulen. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Weingeist. Laurent.

			Laurent.
NH^3	17	9,34	9,16
16 C	96	57,74	
N	14	7,69	7,74
7 H	7	3,85	
6 O	48	26,38	
$C^{16}NH^6(NH^4)O^6$	182	100,00	

Die von Marignac aus der Lösung des Phtalsäureanhydrids in Aetzammoniak erhaltenen sauer reagirenden Nadeln, welche Er *Napthalamid* nennt und deren Analyse zu der Formel $C^{16}NH^6O^5$ führte, werden phtalaminsaures Ammoniak gewesen sein, welches theilweise zu Phtalimid geworden war. Laurent.

Die Lösung in wenig Wasser mit Weingeist und Chlorplatin versetzt, liefert sogleich eine 1 At. Ammoniak entsprechende Menge Platinsalmiak; das Filtrat liefert beim Kochen mit überschüssigem Chlorplatin ungefähr dieselbe Menge Platinsalmiak. — Beim längern Kochen der wässrigen Lösung verliert das phtalaminsaure Ammoniak Wasser und Ammoniak und wird zu Phtalimid. ($C^{16}N^2H^{10}O^6 = C^{16}NH^5O^4 + NH^3 + 2HO$.) Das wässrige phtalaminsaure Ammoniak gibt mit Bleizucker einen Niederschlag, welcher, durch Hydrothion zersetzt, ein Filtrat liefert, woraus beim Eindampfen saures phtalsaures Ammoniak krystallisirt. Laurent.

Phtalaminsaures Silberoxyd. Eine Lösung von phtalaminsaurem Ammoniak in kochendem Weingeist gibt mit concentrirter Lösung

von salpetersaurem Silberoxyd anfangs keinen Niederschlag, nach einigen Minuten erstarrt die Flüssigkeit zu einem aus feinen Nadeln bestehenden Brei; beim Behandeln mit heifsem Wasser löst dieser sich auf, das phtalaminsaure Ammoniak verliert aber hierbei 2 At. Wasser und aus der Lösung krystallisiren stark glänzende Blättchen, welche 40,2 Proc. Ag halten und Phtalimid-Argentammonium ($C^{16}NH^4(NAgH^3)O^4$) sind. LAURENT.

Phänylphtalaminsäure.*)

$$C^{28}NH^{11}O^6 = C^{16}(NHC^{12}H^5)H^5O^6.$$

LAURENT u. GERHARDT (1848). *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 190.
Phtalanilsäure.

Man kocht Phänylphtalimid mit Ammoniak und etwas Weingeist bis nach einigen Minuten Alles gelöst ist und neutralisirt die Flüssigkeit noch heifs mit Salpetersäure; beim Erkalten krystallisirt die Säure.

Schöne Krystallblätter. Schmilzt bei 192° und fängt an, sich in Nadeln zu sublimiren. Röthet in wässiger Lösung Lackmus.

			LAURENT u. GERHARDT.
28 C	168	69,71	69,3
N	14	5,81	
11 H	11	4,56	4,6
6 O	48	19,92	
$C^{28}NH^{11}O^6$	241	100,00	

Entwickelt bei gelindem Schmelzen mit Kalihydrat Anilin.

Löst sich sehr wenig in kaltem, mehr in heifsem Wasser.

Die mit Ammoniak neutralisirte Säure fällt nicht Chlorbarium und Chlorcalcium; mit Bleizucker- und Silberlösung gibt sie einen weifsen Niederschlag.

Löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Phtalimid.

$$C^{16}NH^5O^4 = C^{16}NH^5O^2,O^2.$$

LAURENT (1836). *Ann. Chim. Phys.* 61, 121. — *Rev. scient.* 13, 600. — *N. Ann. Chim. Phys.* 23, 119.

Naphtalimid.

Bildung. Beim Erhitzen von saurem phtalsaurem Ammoniak ($C^{16}H^6(NH^5)O^8 = C^{16}NH^5O^4 + 4HO$) oder phtalaminsaurem Ammoniak (VI. 402).

Darstellung. Man destillirt saures phtalsaures Ammoniak in einer Retorte, wobei Wasser entweicht und Phtalimid sublimirt.

*) Es sei gestattet, die folgende Derivate der Phtalsäure früher abzuhandeln, als das System verlangt.

			LAURENT.	MARIGNAC.
16 C	96	22,59		22,56
N	14	3,29		2,85
3 H	3	0,71		0,86
2 Ag	206	50,82	50,00	49,64
10 O	96	22,59		23,09
$C^{16}NH^3Ag^2O^{12}$	425	190,00		100,00

Die Nitrophtalsäure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Sauerstoffamidkern $C^{16}AdH^5O^2$.

Phtalaminsäure.

$$C^{16}NH^7O^6 = C^{16}AdH^5O^2,O^4.$$

MARIGNAC (1842). *Ann. Pharm.* 42, 219. — *N. Bibl. univ.* 36, 370.
LAURENT. *N. Ann. Chim. Phys.* 23, 117. — *J. pr. Chem.* 45, 174.

Phtalamid. Naphtalamid. Acide phtalamique.

Bildung (VI, 386).

Nicht in freiem Zustande bekannt, weil sie beim Eindampfen Wasser aufnimmt und saures phtalsaures Ammoniak liefert. ($C^{16}NH^7O^6 + 2HO = C^{16}H^5(NH^4)O^8$.)

Phtalaminsaures Ammoniak. Die mit Aetzammoniak versetzte weingeistige Lösung des Phtalsäureanhydrids scheidet beim Erkalten Krystalle von phtalaminsaurem Ammoniak aus. Kleine farblose durch 2 Endflächen zugeschärfte Säulen. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Weingeist. LAURENT.

			LAURENT.
NH^3	17	9,34	9,16
16 C	96	57,74	
N	14	7,69	7,74
7 H	7	3,85	
6 O	48	26,38	
$C^{16}NH^6(NH^4)O^6$	182	100,00	

Die von MARIGNAC aus der Lösung des Phtalsäureanhydrids in Aetzammoniak erhaltenen sauer reagirenden Nadeln, welche Er *Napthalamid* nennt und deren Analyse zu der Formel $C^{16}NH^6O^5$ führte, werden phtalaminsaures Ammoniak gewesen sein, welches theilweise zu Phtalimid geworden war. LAURENT.

Die Lösung in wenig Wasser mit Weingeist und Chlorplatin versetzt, liefert sogleich eine 1 At. Ammoniak entsprechende Menge Platinsalmiak; das Filtrat liefert beim Kochen mit überschüssigem Chlorplatin ungefähr dieselbe Menge Platinsalmiak. — Beim längern Kochen der wässrigen Lösung verliert das phtalaminsaure Ammoniak Wasser und Ammoniak und wird zu Phtalimid. ($C^{16}N^2H^{10}O^6 = C^{16}NH^5O^4 + NH^3 + 2HO$.) Das wässrige phtalaminsaure Ammoniak gibt mit Bleizucker einen Niederschlag, welcher, durch Hydrothion zersetzt, ein Filtrat liefert, woraus beim Eindampfen saures phtalsaures Ammoniak krystallisirt. LAURENT.

Phtalaminsaures Silberoxyd. Eine Lösung von phtalaminsaurem Ammoniak in kochendem Weingeist gibt mit concentrirter Lösung

von salpetersaurem Silberoxyd anfangs keinen Niederschlag, nach einigen Minuten erstarrt die Flüssigkeit zu einem aus feinen Nadeln bestehenden Brei; beim Behandeln mit heifsem Wasser löst dieser sich auf, das phtalaminsaure Ammoniak verliert aber hierbei 2 At. Wasser und aus der Lösung krystallisiren stark glänzende Blättchen, welche 40,2 Proc. Ag halten und Phtalimid-Argentammonium ($C^{16}NH^4(NAgH^3)O^4$) sind. LAURENT.

Phänylphtalaminsäure.*)

$$C^{28}NH^{11}O^6 = C^{16}(NHC^{12}H^5)H^5O^6.$$

LAURENT u. GERHARDT (1848). *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 190.
Phtalanilsäure.

Man kocht Phänylphtalimid mit Ammoniak und etwas Weingeist bis nach einigen Minuten Alles gelöst ist und neutralisirt die Flüssigkeit noch heifs mit Salpetersäure; beim Erkalten krystallisirt die Säure.

Schöne Krystallblätter. Schmilzt bei 192° und fängt an, sich in Nadeln zu sublimiren. Röthet in wässiger Lösung Lackmus.

			LAURENT u. GERHARDT.
28 C	168	69,71	69,3
N	14	5,81	
11 H	11	4,56	4,6
6 O	48	19,92	
$C^{28}NH^{11}O^6$	241	100,00	

Entwickelt bei gelindem Schmelzen mit Kalihydrat Anilin.

Löst sich sehr wenig in kaltem, mehr in heifsem Wasser.

Die mit Ammoniak neutralisirte Säure fällt nicht Chlorbarium und Chlorcalcium; mit Bleizucker- und Silberlösung gibt sie einen weifsen Niederschlag.

Löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Phtalimid.

$$C^{16}NH^5O^4 = C^{16}NH\,^5O^2,O^2.$$

LAURENT (1836). *Ann. Chim. Phys.* 61, 121. — *Rev. scient.* 13, 600. — *N. Ann. Chim. Phys.* 23, 119.

Naphtalimid.

Bildung. Beim Erhitzen von saurem phtalsaurem Ammoniak ($C^{16}H^6(NH^5)O^8 = C^{16}NH^5O^4 + 4HO$) oder phtalaminsaurem Ammoniak (VI. 402).

Darstellung. Man destillirt saures phtalsaures Ammoniak in einer Retorte, wobei Wasser entweicht und Phtalimid sublimirt.

*) Es sei gestattet, die folgende Derivate der Phtalsäure früher abzuhandeln, als das System verlangt.

Eigenschaften. Farblos. Krystallisirt aus Aether bei freiwilligem Verdunsten in 6-seitigen Säulen, die sich von einer rhomboidalen Säule mit Winkeln von 113° ableiten. Schmilzt in der Hitze und erstarrt faserig beim Erkalten; kocht bei stärkerem Erhitzen und sublimirt sich in sehr leichten Blättchen. Geruch- und geschmacklos.

			Laurent.	
16 C	96	65,30	64,65	64,8
N	14	9,52	8,90	9,0
5 H	5	3,40	3,10	3,3
4 O	32	21,78	23,35	22,9
$C^{16}NH^5O^4$	147	100,00	100,00	100,0

Isomer mit Isatin.

Zersetzungen. 1. Wird von Chlor und schwachen oder verdünnten Säuren nicht angegriffen. — 2. Löst sich in Vitriolöl beim Erwärmen; die Lösung scheidet nach Zusatz von Wasser beim Erkalten Phtalsäure aus. — 3. Entwickelt beim Kochen mit weingeistigem Kali Ammoniak und gibt phtalsaures Kali.

Verbindungen. In kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in kochendem.

Silberphtalimid. Die kochende weingeistige Lösung von Phtalimid wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt, aber auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich ein pulvriger Niederschlag oder Krystallschuppen aus, welche sich in heifsem Ammoniak lösen und unverändert herauskrystallisiren; aus der Lösung in Ammoniak und wenig heifsem Wasser scheiden sich Nadeln aus, welche phtalaminsaures Ammoniak zu sein scheinen.

			Laurent.
Ag	108	42,52	41,4
$C^{16}NH^4O^4$	146	57,48	
$C^{16}NH^4AgO^4$	254	100,00	

Schmilzt beim Erhitzen unter Aufblähen und bildet eine schwarze Masse, die bei stärkerem Erhitzen schön metallisch goldgrün wird, während sich Phtalimid sublimirt. (Gerhardt, *Tr.* 3, 488).

Das Phtalimid löst sich reichlich in kochendem *Weingeist* oder *Aether*.

Phänylphtalimid.

$$C^{28}NH^9O^4 = C^{16}NH^4(C^{12}H^5)O^2,O^2.$$

Laurent u. Gerhardt (1848). *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 189.

Wird Phtalsäure und Anilin zusammengeschmolzen und die nach dem Erkalten erstarrte Masse feingepulvert und durch Auskochen mit Weingeist von färbenden Verunreinigungen befreit, so bleibt ein Krystallpulver zurück, welches durch Sublimiren und Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist rein erhalten wird.

Schöne farblose Nadeln. Schmilzt bei 203° und sublimirt sich schon vor dem Schmelzen in schönen Nadeln. Die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten krystallisch.

			Laurent.	
28 C	168	75,35	75,3	74,8
N	14	6,27		
9 H	9	4,04	4,2	4,1
4 O	32	14,34		
$C^{28}NH^9O^4$	223	100,00		

Gibt mit schmelzendem Kalihydrat Anilin und phtalsaures Kali. Löst sich in kochendem Aetzammoniak als Phänylphtalaminsäure.

Löst sich nicht in Wasser.

Nitrophtalimid.

$$C^{16}N^2H^4O^8 = C^{18}XNH^4O^2,O^2.$$

Laurent (1850). *Compt. rend.* 31, 539.

Entsteht, wenn nitrophtalsaures Ammoniak bis zum Schmelzen erhitzt wird.

Stickstoffkern $C^{16}NH^7$.

Phtalidin.

$$C^{16}NH^9 = C^{16}NH^7,H^2.$$

L. Dusart (1855). *Ann. Chim. Phys.* 45, 335. — *Chem. Centr.* 1856, 8.

Bildung. Beim Einwirken von Hydrothion auf Nitrophtalin (VI, 392), bei Gegenwart von Weingeist und Ammoniak.

Darstellung. Man erhält ein Gemisch von weingeistigem Nitrophtalin und Schwefelammonium im Wasserbade einige Stunden bei 50°, destillirt den meisten Weingeist ab und verdampft bei gelinder Wärme fast zur Trockne, zieht den Rückstand mit verdünnter Salzsäure aus und übersättigt das Filtrat mit Kali — der Niederschlag ist anfangs weifs, löst sich dann in der sauren Flüssigkeit wieder mit schön blauer Farbe auf; beim Ueberschuss von Kali bilden sich fleischfarbene Flocken, die später dichter und dunkler werden. Der Niederschlag wird auf dem Filter mit Wasser gewaschen bis das ablaufende Wasser nicht mehr alkalisch reagirt, wobei er krystallisch wird.

Eigenschaften. Krystallisirt aus der wässrigen Lösung in einigen Tagen in schönen Nadeln. Bildet nach dem Schmelzen beim Erkalten eine krystallische Masse von der Farbe des Realgar. Schmilzt bei ungefähr 22°, beim Erstarren steigt der Thermometer auf 34°,5. Riecht dem Naphtalidin ähnlich, schmeckt unangenehm stechend. Die Lösungen bläuen nicht rothes Lackmuspapier, die Dämpfe [bei welcher Temperatur? L.] bläuen es sogleich. Eisenoxydlösung wird durch sehr geringe Mengen schön blau gefärbt.

		bei 130°	Dusart.
16 C	96	80,67	80,45
N	14	11,77	11,24
9 H	9	7,56	7,42
$C^{16}NH^9$	119	100,00	99,11

Zersetzungen. 1. Kommt bei 255° ins Kochen, das Thermometer steigt aber sehr schnell und es tritt Zersetzung ein, indem ein kohliger Rückstand bleibt. — 2. Wird durch Chlorwasser in eine gelblich-weiſse Masse verwandelt. — 3. Reducirt salpetersaures Silberoxyd, indem sich in der Flüssigkeit starkglänzende Krystalle bilden. Die wässrige Lösung fällt Quecksilberoxydulsalze mit grauer, Eisenoxydulsalze mit gelber Farbe. Schwärzt sich mit Chlorgold. Die Lösung des salzsauren Salzes wird durch Chlorplatin schnell zersetzt, indem sie sich grün färbt und blaue, beim Trocknen sich schwärzende Flocken ausscheidet; eine warm gesättigte Lösung gibt mit Chlorplatin schöne gelbe Krystalle, welche sich beim Trocknen theilweise zersetzen.

Verbindungen. Das Phtalidin löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser.

Die *Phtalidinsalze* sind löslich in Wasser und Weingeist.

Schwefelsaures Phtalidin. $C^{16}NH^9,HO,SO^3$. Vitriolöl vereinigt sich unmittelbar mit Phtalidin zur dunkelgrünen Masse, welche aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und blau wird. Das krystallisirte Salz erhält man durch doppelte Zersetzung oder durch Vermischen der weingeistigen Lösung der Base mit Schwefelsäure. Löst sich viel weniger leicht in Weingeist als die übrigen Salze. Hält 23 Proc. SO^3 (Berechn. 23, 80).

Salzsaures Phtalidin. Beim Sättigen einer warmen weingeistigen Lösung der Base bildet sich sogleich ein Brei von veilchenblauen Krystallen.

			Dusart.
16 C	96	61,77	60,65
N	14	9,00	9,47
10 H	10	6,43	6,64
Cl	35,4	22,13	
$C^{16}NH^9,HCl$	155,4	100,00	

Salpetersaures Phtalidin. $C^{16}NH^9,HO,NO^5$. Entsteht beim Mischen der weingeistigen Lösung der Base mit Salpetersäure. Hält 15,0 Proc. N (Berechn. 15, 33).

Das Naphtalidin löst sich in jedem Verhältniss in warmem *Weingeist* oder *Aether*.

Aethylphtalidin.

$$C^{20}NH^{13} = C^{16}N(C^4H^5)H^6,H^2.$$

Dusart.

Flüssig, riecht dem Phtalidin ähnlich. Lässt sich unzersetzt destilliren.

Hydriod-Aethylphtalidin. Silberglänzende Blättchen, in Wasser löslich. Verliert bei 110° etwas Iod und wird gelb.

Salzsaures Aethylphtalidin ist dem vorigen sehr ähnlich.

			Dusart.
20 C	120	65,43	65,3
N	14	7,63	7,8
14 H	14	7,63	7,79
Cl	35,4	19,31	
$C^{20}NH^{13},HCl$	183,4	100,00	

Stickstoffkern $C^{16}NH^5O^2$.

Indigblau $C^{16}NH^5O^2$.

QUATREMERE D'ISJONVAL. *Phys. u. chem. Abhandl.* Leipz. 1785, 1, 3.
BERGMANN. *Opusc.* 5, 1.
PLANER (u. TROMMSDORFF). *Untersuchung der blauen Farbe im Waidkraute.* Erfurt 1780.
BUCHOLZ. *A. Gehl.* 3, 3.
GIOBERT. *Traité sur le Pastel.* Paris 1813. — *J. Phys.* 78, 462.
CHEVREUL. *J. Phys.* 65, 309. — Ausz. *N. Gehl.* 5, 373. — *J. Phys.* 66, 369. — *Ann. Chim.* 66, 8; 68, 284. — Ausz. *Schw.* 5, 291. — *Gilb.* 41, 345; 42, 315. — *A. Tr.* 19, 93.
THOMSON. *Thoms. Ann.* 15, 465. — *Schw.* 31, 482.
DÖBEREINER *Schw.* 13, 480; 14, 372. — *N. Tr.* 1, 2, 443.
W. CRUM. *Phill. Ann.* 5, 81. — *Schw.* 38, 22.
RUNGE. *N. Tr.* 7, 1, 72.
LE ROYER u. DUMAS. *J. Pharm.* 8, 377. — Ausz *Schw.* 36, 277.
ROBIQUET. *J. Pharm.* 25, 62.
LIEBIG. *Mag. Pharm.* 18, 192. — Ausz. *Schw.* 51, 60.
BERZELIUS. *Pogg.* 10, 105 u. 107.
HERVY. *J. Pharm.* 26, 290. — *Pharm. Centr.* 1840, 805.
GIRARDIN u. PREISSER. *J. Pharm.* 26, 344. — *Pharm. Centr.* 1840, 817.
WESTON. *Quart. Journ. N. Ser.* 5, 296.
DUMAS. *Ann. Chim. Phys.* 63, 265. — *N. Ann. Chim. Phys.* 2, 204. — *J. pr. Chem.* 10, 222; 24, 193. — *Pharm. Centr.* 1837, 339; 1841, 596.
ERDMANN. *J. pr. Chem.* 19, 321; 24, 3. — *Pharm. Centr.* 1841, 705.
FRITZSCHE. *J. pr. Chem.* 23, 67. — *Ann. Pharm.* 39, 76. — *J. pr. Chem.* 28, 193. — *Pharm. Centr.* 1843, 4.
SCHUNCK. *N. Phil. Mag. J.* 10, 73. — *J. pr. Chem.* 66, 321. — *Chem. Centr.* 1856, 50.

Indigo, *blauer Indig*, *gefärbter Indig*, *oxydirter Indig*, *unauflösliches Indigblau*, *Pigmentum indicum*, *Indigotine*, *Indigo bleu.* — In Indien und Aegypten schon im Alterthum gebraucht, von DIOSKORIDES und PLINIUS unter dem Namen *'ινδικον* und *indicum* erwähnt, in Europa erst im Anfange des 16. Jahrhunderts in Gebrauch gekommen, wo in Deutschland und Frankreich schon im 6. Jahrhundert Waid cultivirt wurde.

Indigblau liefern folgende Pflanzen: *Indigofera tinctoria, anil, disperma, argentea, coerulea, pseudotinctoria, hirsuta, caroliniana*, (aus *Indigofera australis* erhielt CLAMOR MARQUARDT kein Indigblau), *Isatis tinctoria* und *lusitanica, Nerium tinctorium s. Wrigthia tinctoria, Marsdenia tinctoria, Asclepias tingens, Polygonum tinctorium* und *chinense*, *Galega tinctoria*, HAYNE (*Berl. Jahrb.* 1817, 118), die weifsen Blüthentheile von *Tankervillia cantonensis* (LINK) und *Limodoron veratrifolium.* Das Vorkommen von Indig in *Wrightia tinctoria*, *Marsdenia tinctoria* und *Asclepias tingens* wird von CLAMOR MARQUARDT bezweifelt (*Repert.* 57,15); einen dem Indig ähnlichen blauen Farbstoff liefern *Mercurialis perennis*, *Melampyrum arvense* und *cristatum*, *Polygonum fagopyrum*, CLAMOR MARQUARDT u. *Polygala bracteolata*, DIERBACH (*Ann. Pharm.* 3, 45), *Croton tinctorium*, *verbascifolium*, *Phytolacca decandra* und *mexicana*, LANDERER (*Repert.* 84, 69), *Monotropa hypopitys*, REINSCH (*Jahrb.* 25, 293).

Indigblau scheidet sich ziemlich häufig bei krankhaftem Zustande aus dem Harn aus, besonders bei Tuberkulose. HILL. HASSAL (*Chem. Gaz.* 1854, 320; *Ann. Pharm.* 90, 120). — Verschieden von Indigblau verhält sich das von BRACONNOT zuerst untersuchte *Cyanurin* (s. dieses).

Ansichten über die Natur des in den Indigpflanzen enthaltenen Stoffes, welcher das Indigblau liefert. Die Indigpflanzen enthalten nur die Basis des Farbstoffes, die für sich grün ist, sie wird durch die bei der

Indigbereitung entwickelte Kohlensäure in Lösung erhalten, durch den Zusatz von Alkalien in Freiheit gesetzt und nimmt aus der Luft einen Stoff auf, der sie in Indigblau verwandelt, ROXBURGH (*Transact. of the society of arts. Vol.* 28). *Isatis tinctoria* und *indigofera anil* halten eine Wasserstoffverbindung des Indigblau, also Indigweifs, (Waidsäure, DÖBEREINER) die vom Pflanzensaft gelöst ist und an der Luft zu Indigblau oxydirt wird, CHEVREUL, GIRARDIN u. PREISSER. — Die Indigpflanzen enthalten farbloses, in Wasser lösliches *Indigogen*, welches mehr Kohlenstoff als Indigblau enthält, und sich in dieses durch Aufnahme von Sauerstoff der Luft unter Bildung von Kohlensäure verwandelt; durch Erwärmen oder Gegenwart von Alkalien, besonders Kalk, wird diese Oxydation befördert, durch Säuren, selbst durch Kohlensäure, aufgehalten. GIOBERT. Die Blätter von *Polygonum tinctorium* enthalten eine durch Aether ausziehbare, in Wasser lösliche, farblose Verbindung von Indigblau mit einem Harz, welches durch Säuren oder Alkalien zerlegt wird. HERVY. — Nach SCHUNCK kann die Pflanze kein Indigweifs enthalten, weil dieses zur Lösung freies Alkali erfordert, aller Pflanzensaft aber sauer ist und aufserdem freien Sauerstoff enthält; die Waidpflanze enthält in Wasser leicht lösliches *Indican*, $C^{52}NH^{33}O^{36}$, welches beim Kochen mit starken Säuren, ohne dass Sauerstoff hinzutritt, in Indigblau und eine besondere Zuckerart zerfällt ($C^{52}NH^{33}O^{36} + 2HO = C^{16}NH^5O^2 + C^{36}H^{30}O^{36}$).

Bildung. Durch Einwirken von Sauerstoff auf Indigweifs ($C^{32}N^2H^{12}O^4 + 2O = 2C^{16}NH^5O^2 + 2HO$). Beim Kochen von *Indican* mit starken Säuren, SCHUNCK.

Darstellung des käuflichen Indig. 1. *Aus frischen Blättern.* Die während der Entfaltung der Blüthenknospen dicht am Boden abgeschnittenen Pflanzen werden in Bengalen in einer gemauerten Cisterne (*Gährungsküpe*, *steeping vat*, *trempoire*, *pourriture*) einige Zoll hoch mit kaltem Wasser übergossen der Gährung überlassen, welche bei einer Temperatur von 30° nach 12 — 15 Stunden beendigt ist, bei niedrigerer Temperatur später; das hierbei entwickelte Gas ist ein Gemenge von Kohlensäure und athmosphärischer Luft, deren Sauerstoff abgenommen hat; es wurde darin anfangs 27,5 Proc. Kohlensäure, 5,8 Proc. Sauerstoff, 66,7 Proc. Stickstoff, später 40,5 Proc. Kohlensäure, 4,5 Proc. Sauerstoff und 55,0 Proc. Stickstoff gefunden, nach beendigter Gährung entwickelte sich beim Kochen der Flüssigkeit ein Gas, welches 78,0 Proc. Kohlensäure, 2,3 Proc. Sauerstoff und 19,7 Proc. Stickstoff hielt, bei einem zweiten Versuch 86 Proc. Kohlensäure und sehr wenig O. Die Blätter verlieren bei der Gährung 12 — 14 Proc. an festen Bestandtheilen, sehen aber nachher noch frisch und grün aus. Wenn die Flüssigkeit nicht mehr steigt, wird sie sogleich in die tiefer stehende *Schlageküpe* (*beating vat, batterie*) abgezapft, wo sie $1^1/_2$ — 2 Stunden lang umgerührt wird, wobei sich Kohlensäure entwickelt und der Indig sich anfangs in gröfseren Flocken ausscheidet; wenn er bei fortgesetztem Rühren Körner wie feiner Sand bildet und die Flüssigkeit klar ist, wird der Indig sich absetzen gelassen und nach 2 — 3 Stunden die Flüssigkeit über dem Bodensatz abgezapft. (Bei richtig geleiteter Gährung setzt sich der Indig leicht, die Flüssigkeit ist malagabraun und bildet starken, schnell verschwindenden Schaum.) — Vergl. ferner *J. Pharm.* 26, 276. — Der zu-

rückgebliebene Brei wird 3 — 4 Stunden in einem kupfernen Kessel gekocht, auf ein Seihtuch gebracht, gepresst, in Würfel zerschnitten und in der Wärme getrocknet. 1000 Theile der von den Blättern abgelassenen Flüssigkeit liefern 0,5 bis 0,75 Th. Indigo, bei Zusatz von Kalilauge oder Kalkwasser mehr, aber unreineren.

Ueber Indigfabrikation im Kaukasus s. *Dingl. pol. J.* 126, 304.

2. *Aus trocknen Blättern.* Die in der Sonne völlig getrockneten reifen Blätter werden im südlichen Ostindien nach 4-wöchentlicher Aufbewahrung, wobei sie bleigrau geworden sind (später werden sie schwarz und geben weniger Indig), mit dem 6-fachen Maafs kaltem Wasser übergossen und nach 2 Stunden die grüngefärbte Flüssigkeit in die Schlageküpe abgelassen, umgerührt bis sie dunkelblau ist und der Indig sich abzuscheiden anfängt (etwa 2 Stunden), dann mit Kalkwasser vermischt absetzen gelassen und wie bei 1. behandelt. — Auf dieselbe Weise wird aus einem heifsen Auszug von *Nerium tinctorium* und *Polygonum tinctorium* im südlichen Frankreich Indig gewonnen. (Vergl. *J. Pharm.* 26, 276; *J. pr. Chem.* 16, 180). Auch aus dem Waid wurde früher auf ähnliche Weise mit Anwendung von lauwarmem Wasser und Niederschlagen durch Kalkwasser Indig dargestellt, welchem durch Ausziehen des kohlensauren Kalks durch Salzsäure gröfsere Tiefe gegeben wurde. — Die Darstellung des Indigblau aus *Polygonum tinctorium* wird durch ein darin enthaltenes Harz erschwert, welches abgeschieden wird, indem man die zerstofsenen Blätter mit $\frac{1}{10}$ ihres Gewichts Eisenvitriol vermischt, mit hinreichendem Wasser und überschüssigem kohlensauren Kali versetzt, das Ganze auf ein Filter bringt und die Flüssigkeit in so viel verdünnte Salpetersäure laufen lässt, dass sie schwach sauer bleibt. Beim Neutralisiren mit kohlensaurem Kali wird sie blau und setzt innerhalb 24 Stunden alles Indigblau ab, das sich nun wie das aus *Indigofera* verhält. GAUDRY (*N. J. Pharm.* 5, 133).

Der käufliche Indigo enthält etwa 50 — 90 Proc. Indigblau, der Rest besteht aus Indigroth, Indigbraun, Indigleim, kohlensaurem Kalk, Bittererde, Alaunerde und Eisenoxyd. Vergl. URE (*N. Quart. J. of sc.* 7, 160), SCHLUMBERGER (*J. pr. Chem.* 26, 217). — (S. ferner Indigprobe VI, 426.)

Reinigung des käuflichen Indigo. a. *Durch Ausziehen der Verunreinigungen.* Man kocht den gepulverten Indigo mit Wasser, dann mit Weingeist, dann mit Salzsäure und dann wieder mit Wasser aus. CHEVREUL. Man kocht ihn mit Salzsäure, dann mit starker Kalilauge, dann wiederholt mit Weingeist aus. BERZELIUS. FRITZSCHE entzieht das beigemengte Indigroth durch Kochen mit weingeistigem Kali (*J. pr. Chem.* 28, 199).

b. *Durch Oxydation des in der Küpe erhaltenen Indigweifs durch die Luft.* 1. *Kalte Küpe.* α. *Vitriolküpe* (*Cuve à la couperose, blue vat*). Man vermischt 1 Th. feingemahlenen Indig mit heifsem Wasser, löscht darin 4 Th. Aetzkalk, und setzt unter Umrühren die Lösung von 3 Th. kupferfreiem Eisenvitriol in heifsem Wasser (ist der Vitriol gelblich, so nimmt man $\frac{1}{3}$ mehr) und so viel Wasser zu, dass es das 100 — 200-fache des Vitriols beträgt, jenachdem man dunkler oder heller färben will, und lässt nach dem Umrühren ruhig stehen. Das angegebene Verhältniss ist bei der Anwendung zum Färben das gebräuchlichste; wenn der Indig besonders rein ist, mufs mehr Kalk und Eisenvitriol genommen werden. Ein Ueberschuss von Kalk gibt eine *scharfe* Küpe, woraus die Faser den Farbstoff nicht gut aufnimmt, zu wenig Kalk gibt eine *leise* Küpe, welche weniger echt

färbt. Bei Zusatz von Pottasche entsteht Indigweifskali.) Es bildet sich ein Bodensatz und eine weingelbe Flüssigkeit, welche sich mit einer kupferfarbenen Haut (Blume) bedeckt und von dem Bodensatz abgezogen, sich an der Luft ziemlich reines Indigblau ausscheidet. — Thomson digerirt den käuflichen Indig mit Kalk, Eisenvitriol und Wasser, setzt die decanthirte klare Lösung des Indigweifs-Kalkes der Luft aus, entzieht dem blauen Niederschlag durch Salzsäure den beigemengten kohlensauren Kalk, durch Weingeist das mit niedergefallene Indigroth, wäscht mit Wasser und trocknet. — Berzelius mengt 3 Th. nach 1. gereinigten Indig mit frischem aus 6 Th. Aetzkalk bereiteten frisch gelöschtem Kalk, 4 Th. Eisenvitriol und 450 Th. kochendem Wasser, schüttelt öfters nach dem Verschliefsen und zieht die gelbe Flüssigkeit nach dem Absitzen mittelst eines Hebers ab, ersetzt sie wiederholt mit heifsem Wasser, zieht dieses nach öfterem Schütteln wieder ab und mischt sämmtliche Flüssigkeiten mit Salzsäure, schüttelt an der Luft bis zur völligen Oxydation des Indigs, sammelt das Indigblau auf einem Filter und wäscht mit Wasser. — Erdmann mischt 1 Th. Indig, 2 Th. Eisenvitriol, 3 Th. Kalk und 60 Th. Wasser, zieht die geklärte Flüssigkeit unter beständigem Umrühren in ein Gefäfs mit verdünnter Salzsäure und wäscht den Niederschlag an der Luft. — Der Rückstand, wiederholt mit heifsem Wasser, und wenn nöthig, mit Kalk umgerührt, gibt noch neue Mengen Indigblau. — Das so erhaltene Indigblau hält etwas Gyps, höchtens 0,75 Proc., und Indigroth, welches sich schwierig durch Auskochen mit Weingeist, besser durch wiederholtes Reduciren durch kalte Küpe und Ausfällen durch Salzsäure entfernen lässt. Das so gereinigte Indigblau färbt Weingeist beim Kochen blassblau oder gar nicht. — Nach Dumas soll sich in der Küpe etwas Schwefelcalcium bilden und dem durch Salzsäure gefällten Indig daher Schwefel beigemengt sein, welchen Er durch Kochen mit Schwefelkolenstoff auszieht. — In der sog. *Opermentküpe* entsteht in einem Gemenge von Indigblau mit Dreifachschwefelarsen, Kalilauge und Wasser durch Oxydation des gebildeten Dreifachschwefelarsen-Schwefelkalium eine Lösung von Indigweifskali, welche an der Luft Indigblau absetzt. — Auch Einfachchlorzinn kann zur Indigküpe benutzt werden. (VI, 416.)

β. Warme Küpen. 1. Waidküpe (Pastellküpe). Durch Vermischen von 2 — 6 Th. feingemahlenem Indigo mit 30 — 50 Th. Waid, 2 Th. Krapp, 2 Th. Kleie, 1 — 8 Th. Pottasche und $\frac{1}{2}$ Th. Kalk und Erwärmen mit 1000 Th. Wasser (6000 — 7000 Liter) auf 80° wird eine Gährung bewirkt, bei welcher Wasser zersetzt wird und der Wasserstoff im Ausscheidungsmoment Indigweifs bildet, welches sich mit dem zugleich entstandenen Ammoniak verbindet. Die braungelbe Flüssigkeit wird an der Luft erst grün und scheidet dann Indigblau aus; sie kann, wenn sie warm erhalten und zuweilen Krapp, Kleie, Indig oder Pottasche zugesetzt wird, 3 — 6 Monate lang zum Färben benutzt werden. (Statt des Krapp kann man mit Vortheil Runkelrübenmelasse und Malz verwenden.) — 2. Bei der *Pottaschen-* oder *indischen Küpe*, wo Waid und Kalk wegbleiben, werden 3 Th. Indig in ein Gemisch von 2 Th. Krapp, 2 Th. Waizenkleie, 6 Th. Pottasche und 1000 Th. Wasser von 60° eingetragen und nach 36 Stun-

den noch 3 Th. Pottasche, nach 12 Stunden eben so viel Pottasche zugefügt. (Diese Küpe ist leichter zu leiten als die Waidküpe.)

γ. Um Indigblau krystallisirt zu erhalten übergiefst man 4 Unz. rohen Indig und 4 Unz. Krümelzucker in einer 12 Pfd. Wasser fassenden Flasche mit heifsem Weingeist von 75 Proc., fügt 6 Unz., stärkste Natronlauge zu, füllt die Flasche unter Umschütteln völlig mit heifsem Weingeist und lässt sie gut verstopft einige Stunden stehen, bis die Flüssigkeit sich hinreichend geklärt hat, um sie mit einem Heber in eine gröfsere Flasche ziehen zu können, wo sie, leicht bedeckt, stehen gelassen wird; die anfangs schön gelbrothe Flüssigkeit wird nun allmälig blau, indem sich der Indig ausscheidet. Man filtrirt, wäscht den Indig zuerst mit Weingeist, dann so lange mit Wasser bis es farblos abläuft. Man erhält so 2 Unz. (50 Proc.) reines Indigblau. Die braune weingeistige Flüssigkeit heifs in die erste Flasche zurückgegossen, liefert noch 3 Proc. Indig; dann ist fast Alles erschöpft. FRITZSCHE, MARCHAND. — Auch mit Krümelzucker, Natron und heifsem Wasser bildet Indig augenblicklich eine Küpe, die decanthirte klare Flüssigkeit scheidet an der Luft Indigblau aus, welches viel Indigroth hält, durch weingeistiges Natron ausziehbar. FRITZSCHE.

c. *Durch Sublimation.* Erhitzt man zerstofsenen käuflichen Indig gelinde auf einem Uhrglas, einer Silberschale oder einem Scherben, so bildet sich ein Netz von Krystallen, welches man mit der Zange abhebt und die Krystalle unter der Lupe sorgfältig von den beigemengten Kohlentheilchen ausliest. LE ROYER u. DUMAS, DUMAS. CHEVREUL sublimirte Indigblau in einem mit Deckel versehenen Tiegel bei raschem Feuer, wobei jedoch viel Indigblau zerstört wurde. — CRUM erhitzt den Indig zwischen zwei concaven Platindeckeln, welche höchtens $^3/_8$ Zoll von einander abstehen, so lange bis das zischende Geräusch aufhört. — BERZELIUS reinigt das sublimirte Indigblau durch Auskochen mit Weingeist. — LAURENT sublimirt den Indig in einer luftleeren Retorte von der Gröfse eines Hühnerei's, schneidet den oberen Theil der Retorte, wenn die Krystalle sich sublimirt haben, ab, liest die den untern Krystallen beigemengten Kohlentheilchen aus und befreit die Krystalle durch Aether von einer anhängenden Spur Oel und Harz. — TAYLOR rührt ein inniges Gemenge von 2 Th. feingepulvertem Indig und 1 Th. Gyps mit Wasser zum dünnen Brei an, breitet diesen auf einem dünnen Eisenblech zu 2 Zoll breiten und $^1/_6$ Zoll hohen Streifen aus, trocknet an der Luft und erhitzt dann mit der Weingeistlampe an einem Ende so lange sich rothe Dämpfe entwickeln und schreitet so fort. Sollte die Masse Feuer fangen, so lässt man einen Tropfen Wasser darauf fallen. Der sammtartig sublimirte Indig lässt sich leicht abheben und durch Weingeist und Aether reinigen. (*Medic. Gaz.* 1843, 130.)

Darstellung von Indigblau aus Indican. SCHUNCK kocht die nicht zu sehr verdünnte wässrige Lösung des aus den Waidblättern erhaltenen Indicans mit Schwefelsäure oder Salzsäure, filtrirt den reichlichen purpurblauen Niederschlag ab und wäscht erst mit Wasser, dann mit kochendem Weingeist, bis sich dieser nur noch rein blau färbt; der Rückstand soll aus reinem Indigblau bestehen.

Eigenschaften. Sublimirt in geraden rhombischen Säulen (Fig. 75, u : u = 103°30′, u : m = 128°15′, u : n = 149°12′, n : n = 165°6′, y : y′ = 108, y : m = 126°, MILLER (*Pogg.* 23, 559); in 6-seitigen Säulen, mit

zwei Flächen zugespitzt, die mit einander einen stumpfen Winkel zu bilden scheinen (von einer rhombischen Säule mit 32° und 148° abzuleiten), LAURENT; halb metallisch glänzend, bei auffallendem Lichte dunkelroth, ins Kupferrothe (nach CRUM unter dem Mikroskop bei schiefem Durchsehen roth, bei senkrechtem lebhaft blau). Auf nassem Wege dargestellt dunkelblau, beim Drücken dunkelkupferroth und fast metallisch glänzend werdend. Geruch- und geschmacklos. Ohne Reaction auf Pflanzenfarben. — Verdampft, in offener Luft erhitzt, bei ungefähr 288° unzersetzt in dunkelpurpurrothen Dämpfen, während es sich in verschlossenen Gefäfsen theilweise zersetzt. CRUM. Verdampft nur im Luftstrom, oder im Vacuum unzersetzt; lässt man das Pulver auf ein erhitztes Platinblech fallen, so verdampft es ohne Rückstand in purpurnen Dämpfen, indem jedes Körnchen von den Dämpfem getragen wird, ohne das Blech zu berühren. DUMAS.

			CRUM.	URE.	LE ROYER u. DUMAS.		
					a.	b.	c.
16 C	96	73,28	73,22	71,37	71,71	74,81	73,26
N	14	10,68	11,26	10,00	13,45	13,98	13,81
5 H	5	3,82	2,92	4,38	2,66	3,33	2,50
2 O	32	12,22	12,60	14,25	12,18	7,88	10,43
$C^{16}NH^5O^2$	147	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

DUMAS.			ERDMANN.	LAURENT.
a.	b.	c.		
72,90	72,91	73,12	73,99	73,23
10,30	10,80		10,61	
4,00	4,08		3,80	3,89
12,80	12,21			
100,00	100,00			

Das von CRUM, LE ROYER u. DUMAS (c), von DUMAS (a) und von ERDMANN und LAURENT untersuchte Indigblau war durch Sublimation erhalten, das von URE untersuchte enthielt noch etwas Indigroth, das von LE ROYER u. DUMAS untersuchte a war durch Auskochen (VI, 409 a), b aus der Vitriolküpe (VI, 410 b) erhalten. ERDMANN und MARCHAND hatten früher (*J. pr. Chem.* 19, 321) im sublimirten, mit Weingeist ausgekochten Indigblau 75,7 Proc. C gefunden.

Isomer mit Cyanbenzoyl.

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim Erhitzen an der Luft, kommt ins Kochen, verbrennt bei starkem Feuer mit heller Flamme und starkem Rauch und lässt schwerverbrennliche Kohle. BERZELIUS. — 2. Gibt bei der trocknen Destillation wenig unzersetzt sublimirte Substanz, kohlensaures und blausaures Ammoniak, Anilin, brenzliches Oel und viel glänzende aufgeblähte Kohle. 11 Th. Indigblau liefern hierbei 18,8 sublimirten Indig und 64,4 Th. Kohle; erhitzt man bis zur völligen Zerstörung des sublimirten Indigs, so erhält man aufser andern Zersetzungsproducten: 1,9 Stickgas, 2,8 Kohlensäure, 0,8 Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffgas und 8,0 ammoniakalisches Wasser. CRUM. Beim Erhitzen im luftleeren Raume erhält man neben viel sublimirtem Indig etwas braunes Oel, übrigens weder ein permanentes Gas noch eine wässrige Flüssigkeit; bei raschem Erhitzen erhält man mehr Sublimat und geschmolzene glänzende Kohle, bei langsamem Erhitzen weniger Sublimat und matte

erdige Kohle. BERZELIUS. — (Vergl. UNVERDORBEN *Pogg.* 8, 397.) — 3. Trocknes *Chlor* wirkt auf Indigblau zwischen 0° und 100° nicht ein. Indigblau, mit Wasser zum dünnen Brei angerührt und kalt erhalten, wird beim Durchleiten von Chlorgas graugrün, dann gelb; es entwickelt sich weder Kohlensäure noch ein anderes Gas. Es bildet sich ein pomeranzenfarbener Bodensatz und eine gelbrothe Flüssigkeit; bei der Destillation sublimirt Trichlorcarbolsäure und Trichloranilin und es destillirt eine nach Anissäure riechende Flüssigkeit, welche Salzsäure und Trichlorcarbolsäure hält; der Rückstand in der Retorte löst sich in kochendem Wasser, ein braunes Harz lassend, welches nur in geringer Menge entsteht, wenn bei der Einwirkung des Chlors möglichst abgekühlt wird und das Einleiten unterbrochen wird, bevor alles Indigblau zerstört ist. Die kochende wässrige Flüssigkeit setzt beim Erkalten ein rothgelbes Krystallpulver ab, welches durch Umkrystallisiren aus Weingeist Chlorisatin und Bichlorisatin liefert. ERDMANN. Diese Zersetzung des Indigblau durch Chlor benutzte BERZELIUS, um den Gehalt des käuflichen Indigs an Indigblau zu bestimmen. Er trug in eine bestimmte Menge Chlorwasser allmälig so lange reines feingepulvertes Indigblau als dieses mit gelber Farbe gelöst wurde und verglich, wie viel von dem zu prüfenden Indig durch dieselbe Menge des nämlichen Chlorwassers auf dieselbe Weise entfärbt wurde; die verbrauchte Menge des käuflichen Indigs enthielt so viel Indigblau, als beim ersten Versuch verbraucht wurde. — Diese Methode ist unsicher, da nicht gelöster Indig keine deutlich wahrnehmbare Farbenveränderung gibt und mehr Entfärbungsmittel verlangt, als in Lösung befindlicher; der zu prüfende Indig mufs daher immer völlig in Lösung gebracht werden. MOHR (*Lehrb. der Titrirmethoden* 191). Ueber Indigproben (siehe bei Indigblauschwefelsäure VI, 426 u. s. w.). — 4. *Brom* wirkt auf Indigblau ähnlich wie Chlor. Beim Behandeln von feuchtem Indigblau mit Brom entsteht eine gelbe Masse, welche bei der Destillation Tribromcarbolsäure und Tribromanilin liefert; der Rückstand gibt wenig Bromisatin, viel Bibromisatin und wenig Harz. ERDMANN. — 5. *Iod* wirkt auf Indigblau nur beim Erhitzen zersetzend. BERZELIUS. — 6. Beim Erhitzen mit chlorsaurem Kali und Salzsäure wird das Indigblau zerstört. Dabei entstehen nur Spuren von Chloranil. HOFMANN. — 7. Gibt beim Kochen mit verdünnter *Salpetersäure* unter starker Gasentwicklung Isatin und ein braunes Harz; mit stärkerer Säure vorzugsweise Nitrosalicylsäure (VI, 237), mit überschüssiger Salpetersäure von 1,43 specifischem Gewicht Pikrinsäure (V, 680); zugleich entsteht Kohlensäure, Blausäure, Oxalsäure und sogenanntes künstliches Indigharz. — 5 Th. rauchende Salpetersäure erhitzen sich mit 1 Th. gepulvertem käuflichem Indig bis zur Entflammung. WOULFE, WINCKLER (*Repert.* 41, 330). — Wird Indig mit Salpetersäure in einer Retorte gekocht und die Vorlage mit Eis umgeben, so gehen gelbe Nadeln über, welche beim Erwärmen zum gelben klaren Oel schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt verdampfen, gewürzhaft riechen und süfslich gewürzhaft schmecken. Sie röthen Lackmus, lösen sich in Wasser besonders reichlich mit gelber Farbe; lösen sich in Ammoniak, ohne beim Abdampfen ein krystallisches Product zu liefern; geben mit Kali anfangs eine dunkelgelbe Lösung, die bald zu einem aus mikroskopischen Krystallen bestehenden Brei erstarrt, der sich sehr leicht in Wasser löst, und daraus beim Verdunsten unverändert krystallisirt; die Krystalle sind bei durchfallendem Licht orange, bei auffallendem Lichte blaugrün. FRITZSCHE. — Eine Auflösung von schwefelsaurem Stickoxyd in Vitriolöl gibt mit Indig in der Kälte eine grüne Lösung, die sich beim Erwärmen schön rosenroth, dann dunkelpurpur-

roth färbt. PREVOSTAYE (*Ann. Chim. Phys.* 73, 377). — 8. Concentrirte *Chromsäure* zerstört Indigblau besonders in der Wärme augenblicklich unter heftiger Entwicklung von Kohlensäure und Abscheidung von Chromoxyd. Verdünnte Chromsäure löst Indigblau zur klaren gelbbraunen Flüssigkeit; erhitzt man bis nahe zum Sieden und filtrirt, so krystallisirt beim Erkalten Isatin. ERDMANN. Chromsaures Dreifachchlorchrom wirkt nicht auf Indigblau. THOMSON (*Pogg.* 31, 607). — 9. Beim Kochen vom Indigblau mit *Bleihyperoxyd* und Wasser entsteht eine blassgelbe Lösung, die sich beim Erkalten trübt und zur Trockne verdampft ein gelbes Pulver lässt, welches mit Wasser angerührt und durch Hydrothion zersetzt ein braungelbes Filtrat liefert, das beim Abdampfen wenig braunes Harz lässt, mit einigen Krystallen vermengt; das Schwefelblei gibt an kochenden Weingeist braunes, bei 100° schmelzendes Harz ab, welches durch Wasser gefällt wird, und woraus kochendes Wasser eine beim Abdampfen in undeutlichen, mit Harz verunreinigten Krystallen sich ausscheidende Substanz auszieht. ERDMANN. — 10. Schwefelsaures Manganoxyd, mangansaures und übermangansaures Kali entfärben den Indigo. LEFORT (*Rev. scient.* 16, 358.) Beim anhaltenden Erwärmen von Indigblau mit wässriger Osmiumsäure entsteht Oxalsäure. BUTTLEROW (*J. pr. Chem.* 56, 278.) — 11. Leitet man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure auf grob zerstofsenen käuflichen Indig, so bildet sich unter Erhitzung und Blasenwerfen eine schön purpurrothe Flüssigkeit, die in dünnen Massen durchsichtig ist, zur festen karmoisinrothen Masse gesteht, an der Luft schweflige Säure entwickelt [wohl nur wegen der Verunreinigungen des Indig's, L.], und sich in englischem Vitriolöl mit violetter, in Wasser unter Abscheidung von etwas Kohle mit dunkelblauer Farbe löst. DÖBEREINER, BUCHOLTZ, BUSSY. In überschüssiger rauchender oder englischer Schwefelsäure löst sich der Indig unter Wärmeentwicklung (ohne Entwicklung von Gas wenn der Indig rein ist), unter Bildung von Indigblauschwefelsäure; bei nicht überschüssiger Schwefelsäure entsteht mehr oder weniger Phönicinschwefelsäure. Beim Auflösen in rauchender Schwefelsäure bildet sich nach BERZELIUS auch Indigblauunterschwefelsäure. — Indigblau löst sich in kaltem Vitriolöl mit erst gelber, dann grüner, zuletzt schön blauer Farbe. HAUSMANN (*Journ. de Phys.* 1788, März), CHEVREUL. Die noch gelbe Auflösung lässt beim Verdünnen mit Wasser unverändertes Indigblau fallen; in verschlossenen Gefäfsen geht die gelbe Farbe in einigen Stunden in Blau über, indem sich Phönicinschwefelsäure bildet, welche bei längerer Einwirkung zu Indigblauschwefelsäure wird. Bei der Auflösung entwickelt sich Wärme; es wird dabei, wenn reines Indigblau angewandt wird, keine schweflige Säure gebildet, selbst bei längerer Erwärmung auf 100°. Zur Auflösung ist um so weniger rauchendes Vitriolöl erforderlich, je mehr wasserfreie Schwefelsäure es enthielt; von der stärksten englischen Schwefelsäure ist $1\frac{1}{2}$ mehr erforderlich als von rauchender. Beim Erwärmen auf 100° erfolgt die Auflösung viel vollständiger. CRUM. (Vergl. BUCHOLTZ.) Beim stärkeren Erhitzen von Indig mit Vitriolöl bildet sich unter Entwicklung von schwefliger Säure eine braune ölige Flüssigkeit. DÖBEREINER. Wasserrfeie tropfbare schweflige Säure wirkt auf

Indig nicht ein. BUSSY. Wasserfreie Phosphorsäure und Phosphorsäurehydrat sind ohne Wirkung auf Indig; ebenso concentrirte Salzsäure. DÖBEREINER.

12. Von verdünnter *Kali*lauge wird Indigblau bei anhaltendem Kochen wenig angegriffen; wenn der Siedepunkt auf 100° gestiegen ist, wird es vollständig zersetzt, indem sich kein Gas entwickelt und mit den Wasserdämpfen nur Spuren von Ammoniak und Anilin entweichen. FRITZSCHE. Nach GERHARDT (*Rev. scient.* 10, 371) bildet sich hierbei isatinsaures Kali und Indigweifs ($3C^{16}NH^5O^2 + KO,HO + 2HO = C^{16}NH^6KO^6 + C^{32}N^2H^{10}O^4,H^2$); nach FRITZSCHE entsteht zuerst eine gelbrothe Flüssigkeit, in welcher eine dunkelfarbige Substanz herumschwimmt und woraus bei fortgesetztem Kochen sich gelbe Krystalle von chrysanilsaurem Kali ausscheiden; beim Erkalten erstarrt sie zu einer hauptsächlich aus chrysanilsaurem Kali bestehenden Krystallmasse. Die dunkelfarbige Substanz entsteht am reichlichsten, wenn man den mit Wasser zum dünnen Brei angerührten Indig zum Kochen erhitzt und dann Kalihydrat zusetzt; in viel geringerer Menge wenn man in bei 150° kochende Kalilauge allmälig gepulverten Indig einträgt. — Die Krystallmasse scheidet beim Uebergiefsen mit Wasser sogleich Indigblau aus (in derselben Gestalt wie aus der Küpe erhaltenes) auch die filtrirte Lösung scheidet an der Luft noch viel Indigblau aus. Wird die Krystallmasse sogleich mit einer Säure unvollständig gesättigt, so scheidet sich ein blaugrüner Niederschlag aus und die Flüssigkeit hält chrysanilsaures Kali (VI, 255). Wird die Krystallmasse statt mit Wasser mit Weingeist behandelt, so erhält man eine dunkelgrüne Flüssigkeit, welche, wenn die dunkelfarbige Substanz in grofser Menge gebildet war, unter Sauerstoffabsorption Indigblau in dünnen 4-seitigen Blättchen abscheidet; aus dem dunkelgrünen Filtrat scheidet sich auf Zusatz von verdünnten Säuren Chrysanilsäure aus, bei längerem Stehen an der Luft wird es gelbbraun, indem sich die Chrysanilsäure in Anthranilsäure verwandelt. — Wird bei 150° siedende Kalilauge mit chlorsaurem Kali gesättigt, so löst sich eingetragener Indig vollständig mit dunkelorangerother Farbe; die beim Erkalten erstarrte Masse löst sich in Wasser unter Ausscheidung von nur wenig Indigblau und gibt dann chlorfreie Chrysanilsäure. FRITZSCHE. Beim Schmelzen von Indig mit Kalihydrat entsteht Anthranilsäure unter Entwicklung von Wasserstoffgas ($C^{16}NH^5O^2 + 4HO = C^{14}NH^7O^4 + 2CO^2 + 2H$), FRITZSCHE; nach GERHARDT bildet sich zuerst Isatinsäure, welche bei weiterer Einwirkung Anthranilsäure liefert ($C^{16}NH^7O^6 + 2HO = C^{14}NH^7O^4 + 2CO^2 + 2H$). Beim Erhitzen von Indigblau mit Kalihydrat auf 300° erhielt CAHOURS Salicylsäure (Vergl. VI, 193), durch Zersetzung der vorher entstandenen Anthranilsäure gebildet ($C^{14}NH^7O^4 + 2HO = C^{14}H^6O^6 + NH^3$). — Beim Destilliren von Indigblau mit Kalihydrat entweicht Anilin ($C^{16}NH^5O^2 + 6HO = C^{12}NH^7 + 4CO^2 + 4H$), FRITZSCHE; nach GERHARDT entsteht das Anilin durch weitere Einwirkung des Aetzkali's auf die zuerst entstandene Anthranilsäure ($C^{14}NH^7O^4 = C^{12}NH^4 + 2CO^2$). Beim Schmelzen von käuflichem Indig mit Kalihydrat erhielten GERHARDT (*Compt. rend.* 13, 309) und ERDMANN (*J. pr. Chem.* 27, 250) Baldriansäure, WINKLER (*Repert.* 78, 70) und MUSPRATT (*Ann. Pharm.* 51, 271) Essigsäure, welche nur von den Verunreinigungen des käuflichen Indig's herrührte. Vergl. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 40, 314); GERHARDT (*N. J. Pharm.* 9, 319).

13. Indigblau in Berührung mit Wasser, einem *Alkali* und einer *desoxydirenden Substanz* färbt sich erst grün und wird dann zu Indigweifs, welches mit den Alkalien eine gelbe Lösung bildet. Hierbei wird Wasser zersetzt, dessen Wasserstoff zur Bildung von Indigweifs verwendet wird (z. B. $2C^{16}NH^5O^2 + 2SnO + 2HO = C^{32}N^2H^{10}O^4,H^2 + 2SnO$).

Auf solche Weise wirken Phosphor, phosphorige Säure, schweflige Säure, Hydrothion, Kaliumamalgam, Schwefelkalium und -natrium, Schwefelarsen, Schwefelantimon, Zink, Zinn, Eisen, Eisenoxydul, Zinnoxydul, Manganoxydul, Krümelzucker, in Gährung oder Fäulniss übergehende Stoffe wie Zucker, Kleie, Harn, Waid, Krapp. Warmer gefaulter Harn löst Indigblau unter Bildung von Indigweifsammoniak.

Bei dem Einwirken von Krümelzucker und Kali auf Indigblau scheint Ameisensäure zu entstehen. — Wird das aus Fritzsche's wässriger Zuckerküpe (VI, 411) erhaltene Indigblau abfiltrirt, so gibt das braungrüne alkalische Filtrat mit Säuren einen braungrünen Niederschlag, welcher sich, mit Wasser gewaschen, nach dem Trocknen in Weingeist gröfstentheils mit rothbrauner Farbe löst, das saure Filtrat setzt beim Abdampfen einen braunen harzartigen Körper ab, der sich wenig in Wasser, völlig in Weingeist löst. Mit Kalkwasser gibt die braungrüne alkalische Flüssigkeit einen blaugrünen Niederschlag (von Indigbraun-Kalkerde?); aus dem Filtrat fällen Säuren grünliche Flocken und die hiervon abfiltrirte saure Flüssigkeit setzt beim Abdampfen braunes Harz ab. Fritzsche.

Der 12—24 Stunden nach dem Genufs von 6 Grm. Indig gelassene Harn war grünlich-violett; nach einigen Tagen hatte sich an der Oberfläche ein schmaler blauer Ring abgesetzt, welcher nach 4 Wochen 3—4 Linien breit war und theils aus ausgeschiedenem Indig, theils aus blaugefärbter phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde bestand. Starke (*J. pr. Chem.* 56, 13). Dass Indig in den Harn übergeht geben schon Pereira (*Heilmittellehre* 2, 651) und Roth (*Dissert. inaug. de Jndico*, Berlin 1834) an, Kletzinsky (*Wiener medicin. Wochenschr.* 1851, 34) bestreitet dasselbe.

Verbindungen. Indigblau ist unlöslich in Wasser.

Heifser *Weingeist* löst geringe Mengen von Indigblau mit schön blauer Farbe; beim Erkalten scheidet sich das Aufgelöste fast vollständig aus. Nur wenn der Weingeist zugleich Indigroth gelöst hält, bleibt auch in der Kälte Indigblau gelöst. Chevreul.

Chlorvinafer färbt sich wenig über Indig, von welchem er ein Theil in eine schön blaue Flüssigkeit verwandelt, ohne sich mit dieser zu mischen; der nicht veränderte Theil des Indig zeigt mehr Kupferfarbe als vorher. Boullay. — Sublimirtes Indigblau löst sich nicht in kalter, leichter in heifser *Carbolsäure* (oder Kreosot); die Lösung gibt mit wenig Weingeist eine blaue Flüssigkeit, durch viel Weingeist wird das Indigblau ausgefällt. Runge, Reichenbach. (Vergl. Müller *N. Br. Arch.* 15, 92.)

Kochendes sublimirtes Indigblau löst sich in geringer Menge in *Terpenthinöl* mit purpurrother Farbe, beim Erkalten sich sogleich wieder ausscheidend. Crum.

Fette Oele lösen Indigblau erst bei einer 100° übersteigenden Temperatur mit dunkelvioletter Farbe und lassen es beim Erkalten mit blauer Farbe wieder fallen; bei stärkerem Erhitzen wird das Indigblau zersetzt. (Vergl. Weston *Br. Arch.* 36, 371.)

Anhang zu Indigblau.

1. Indigroth.

Von CHEVREUL zuerst bemerkt, von BERZELIUS (*Lehrb.* 3, 689) genauer untersucht. — Findet sich in käuflichem Indig, begleitet auch den Indig aus *Polygonum tinctorium*. HERVY.

a. *Aus käuflichem Indig.* Man zieht gepulverten oder käuflichen Indig erst mit Salz- oder Schwefelsäure, dann mit concentrirter Kalilauge aus, und kocht ihn dann nach dem Auswaschen mit Wasser so lange mit Weingeist von 0,83 sp. Gew. aus, bis sich dieser nicht mehr roth, sondern hellblau färbt. Man destillirt von diesen dunkelrothen weingeistigen Auszügen den meisten Weingeist ab, filtrirt die übrige Flüssigkeit von dem als schwarzbraunes Pulver niedergefallenen Indigroth ab, und gewinnt aus dem Filtrate das übrige Indigroth, welches darin neben Indigblau mit Alkali verbunden enthalten ist, durch Verdampfen des Weingeistes, Wiederauflösen in Wasser, Fällen mit nur schwach überschüssiger Essigsäure, wo das Indigbraun gelöst bleibt, Auswaschen des gefällten Indigroths mit Wasser, Auflösen in Weingeist und Verdunsten desselben.

Schwarzbraunes Pulver oder schwarzbrauner glänzender Firnifs.

Im luftleeren Raume erhitzt, liefert es, ohne ein permanentes Gas zu entwickeln, zuerst ein farbloses Sublimat, schmilzt dann, kocht und verkohlt sich, unter Sublimation von krystallischem farblosen Indigroth, welches im obersten Theile geschmolzenen farblosen Tropfen gleicht, im mittleren braun ist, und dem Erhitzungspuncte zunächst, geschmolzen, rothgelb und durchsichtig erscheint. — An der Luft schnell erhitzt, schmilzt und raucht es, und verbrennt mit heller rufsender Flamme. — In wässrigem Chlor wird es gelb und wie Wachs knetbar; doch wird es an der Luft wieder hart und erhält fast völlig seine vorige Farbe wieder. BERZELIUS. — Verwandelt sich mit Chlor bei Gegenwart von Wasser in ein braunes, nicht in Wasser, aber in Weingeist lösliches Harz. ERDMANN (*J. pr. Chem.* 19, 329.) — In rauchender Salpetersäure löst es sich mit schöner Purpurfarbe, die durch Zersetzung bald in Gelb übergeht. Die noch rothe Lösung lässt bei Wasserzusatz Indigroth fallen, welches unverändert scheint; die gelbe gibt mit Wasser gelbe Flocken, denjenigen ähnlich, welche das in Salpetersäure gelöste Indigbraun mit Wasser gibt. — Die rothe Lösung in weingeistigem Natron wird an der Luft braun und scheidet beim Verdunsten eine in Wasser mit brauner Farbe lösliche Substanz aus; die Lösung gibt mit Säuren braune Flocken. FRITZSCHE (*J. pr. Chem.* 28, 196.)

Das Indigroth löst sich nicht in Wasser, verdünnten Säuren und selbst concentrirten, erhitzten Alkalien. — Es gibt mit Vitriolöl eine dunkelgelbe Lösung, welche bei Verdünnung mit Wasser gelbroth wird, ohne etwas fallen zu lassen, dann aber bei mehrstündiger Digestion durch Seide oder Wolle, die sich gelbbraun oder roth färben, entfärbt wird. — Es löst sich wenig in Weingeist, mehr in Aether; die lebhaft rothen Lösungen lassen beim Verdunsten das Indigroth als ein dunkelrothes Pulver zurück. BERZELIUS. — Löst sich in kaltem Kreosot. REICHENBACH.

b. *Aus den Blättern von Polygonum tinctorium.* Man zieht die frischen Blätter im Verdrängungstrichter mit Aether aus, destillirt einen Theil des Aethers ab, wobei sich Krystalle von Indigblau ausscheiden, verdampft die übrige Flüssigkeit zur Trockne, zieht den Rückstand mit Weingeist aus, filtrirt von einigen braunen Flocken, verdampft wieder zur Trockne und zieht aus dem Rückstand durch heifses Wasser etwas gelben Farbstoff aus.

Schön roth, harzähnlich, hart und spröde, leicht pulverisirbar. Liefert, mit Kupferoxyd verbrannt, Kohlensäure und Stickgas im Verhältniss von 16 : 1.

Erweicht beim Erhitzen an der Luft, schmilzt, bläht sich auf, brennt mit Flamme und lässt voluminöse, ohne Rückstand verbrennende Kohle. Entwickelt beim Erhitzen in der Röhre ammoniakalische Dämpfe; gibt beim Destilliren im Vacuum nur ammoniakalisches Oel, kein krystallisches Sublimat (wohl weil zu wenig angewendet wurde). — Entwickelt beim Kochen mit Salpetersäure reichliche rothe Dämpfe und löst sich mit rothgelber Farbe, indem sich eine

wachsartige Materie erhebt; beim Abdampfen bleibt ein Rückstand, welcher an kochendes Wasser Pikrinsäure abgibt, während sog. käufliches Indigharz zurückbleibt. — Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe; wird mit wasserfreier Schwefelsäure dunkelroth, und diese Farbe bleibt beim Zusatz von Wasser. — Wird mit concentrirter Salzsäure schwarz, ohne sich zu lösen.

Löst sich nicht in *Wasser*. — Löst sich wenig in Kali oder Ammoniak. — Die weingeistige Lösung wird durch Baryt- oder Kalkwasser, Bleiessig, salpetersaures Silberoxyd roth, durch salzsaures Zinnoxydul dunkelroth, mit Alaunlösung bildet sich ein schöner rother Lack, der durch kohlensaure Alkalien nicht verändert wird.

Löst sich sehr wenig in *Essigsäure*, sehr leicht in Weingeist und Aether; die weingeistige Lösung wird durch Vitriolöl gefällt. HERVY (*J. Pharm.* 26, 293; *Pharm. Centr.* 1840, 807.)

Der aus den Blüthenschaften von *Tankervillia cantonensis* erhaltene Indig färbt Weingeist von 35 Proc. erst grün, dann violett; die Lösung gibt beim Abdampfen einen Rückstand, welcher aus einem grünen, in Weingeist von 45 Proc. unlöslichen Theil (wohl Chlorophyll) und einem darin löslichen, schön rothen, in Wasser und Aether unlöslichen Stoffe besteht, der mit Vitriolöl eine braune Lösung gibt, aus welcher er durch Wasser unverändert gefällt wird. CLAMOR MARQUARDT (*Repert.* 7, 1.)

Die purpurrothe Flüssigkeit, welche man erhält, wenn die bei der Zersetzung des Indicans durch Säuren erhaltenen purpurblauen Flocken mit Weingeist ausgekocht werden, lässt dem Indigroth sehr ähnliches *Indirubin*, als rothbraunen Rückstand, der in Alkalien und Säuren unlöslich ist und beim Erhitzen in der Röhre purpurne Dämpfe und ein krystallisches Sublimat liefert. SCHUNCK (*N. Phil. Mag. J.* 10, 85).

2. Farbloses Indigroth.

BERZELIUS.

Man befreit das beim Erhitzen des Indigroths im luftleeren Raume erhaltene Sublimat durch Digestion mit Weingeist von dem beigemischten, leichter in Weingeist löslichen Indigroth, und reinigt es dann durch nochmalige Sublimation im luftleeren Raume.

Schiefst bei der Sublimation in farblosen, glänzenden, durchsichtigen, sehr feinen Nadeln an, aus der Auflösung in Weingeist oder Aether beim Verdunsten derselben in durchsichtigen farblosen Körnern; es ist geruchlos, geschmacklos und gegen Pflanzenfarben neutral.

In lufthaltigen Gefäfsen erhitzt, schmilzt es und färbt sich gelb, gesteht aber beim Erkalten wieder krystallisch; bei stärkerem Erhitzen kömmt es ins Schmelzen und Kochen und zersetzt sich zum Theil, ohne jedoch eine Säure oder Ammoniak zu entwickeln. An freier Luft erhitzt, raucht es, verbrennt mit heller rufsender Flamme, und lässt eine Spur schwer verbrennliche Kohle. Es löst sich in rauchender Salpetersäure zu einer schön purpurrothen Flüssigkeit, die dann durch Zersetzung gelb wird, und mit der des rothen Indigroths in Salpetersäure völlig übereinkömmt; durch verdünnte Salpetersäure wird es augenblicklich roth gefärbt.

Mit Schwefelsäure bildet es eine in Wasser lösliche und eine unlösliche Verbindung. In kaltem Vitriolöl löst es sich sehr langsam und theilweise mit citronengelber Farbe; das Nichtgelöste ist brandgelb; dieselbe Verbindung wird aus dem abgegossenen gelbgefärbten Vitriolöl durch Wasser gefällt. Auch concentrirte Salzsäure bildet eine solche nicht gelöste braudgelbe Verbindung, von der sich in der überschüssigen Säure nur eine Spur mit gelber Farbe auflöst, nicht durch Wasser fällbar. — Es löst sich nicht in Wasser und wässrigen Alkalien, selbst nicht in kochenden, sehr concentrirten. — Es löst sich sehr wenig in Essigsäure, daraus nicht durch Wasser fällbar, und langsam, mit braungelber Farbe, in Weingeist und Aether.

3. Indigbraun.

Chevreul. *Ann. Chim.* 66, 5; auch *Schw.* 5, 291.
Berzelius. *Lehrb.* 3, 685.

Harziges Indiggrün. — Von Chevreul im Guatimala- und Java-Indig entdeckt; von Berzelius, der es in allen Indigsorten fand, ausführlicher untersucht.

Darstellung. 1. Man kocht Indigpulver wiederholt mit Wasser aus, dampft ab, zieht den erhaltenen röthlichen Syrup mit Weingeist von 36° B. aus, versetzt diese rothe Tinctur mit Wasser, und destillirt den Weingeist ab. Das mit Ammoniak verbundene, im Wasser gelöst bleibende Indigbraun wird durch genaue Neutralisation des Ammoniaks mit Schwefelsäure gefällt, auf einem Filter mit wenig Wasser ausgewaschen und dann vom Filter durch Auflösen in Weingeist und Abdampfen getrennt. Chevreul. Hält die Schwefelsäure, durch welche es gefällt wurde, und Indigblau. Berzelius. — 2. Man zieht gepulverten käuflichen Indig mit verdünnter Schwefel-, Salz- oder Essig-Säure, dann mit Wasser aus, erhitzt ihn dann gelinde mit concentrirter Kalilauge, wobei der Indig zu einem schwarzen lockern Brei aufschwillt, und filtrirt die dunkelbraune alkalische Flüssigkeit, ohne weiter auszuwaschen, weil sich der verdünnten Flüssigkeit auch Indigblau beimischen würde. Man übersättigt das alkalische Filtrat schwach mit Schwefelsäure, filtrirt (das gelbbraune Filtrat tritt, mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und abgedampft, an Weingeist noch etwas Indigbraun ab), wäscht den durch beigemischtes Indigblau fast schwarzgefärbten, voluminosen, halbgallertartigen Niederschlag mit Wasser aus, löst ihn in wässrigem kohlensauren Ammoniak, dampft die Lösung ab, löst den Rückstand in Wasser, und filtrirt vom ungelöst gebliebenen Theile, welcher Indigblau mit wenig Indigbraun ist, ab, ohne auszuwaschen, wo sich dieser Theil wieder lösen würde, schlägt aus dem Filtrate das Indigbraun durch Schwefelsäure nieder, digerirt den noch feuchten Niederschlag mit Wasser und kohlensaurem Baryt, wobei sich eine nicht lösliche und eine schwierig lösliche Verbindung des Indigbrauns mit Baryt erzeugt, filtrirt und dampft ab. So erhält man Indigbraun mit etwas Baryt verbunden; ganz rein ist es nicht wohl zu erhalten. Berzelius.

Eigenschaften. Indigbraun (2) ist ein brauner, glänzender, durchsichtiger Firnifs, fast geschmacklos, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; (1) ist grün (nach Berzelius von beigemischtem Indigblau).

Zersetzungen. 1. Das Indigbraun (2) liefert bei der trocknen Destillation schwarzes zähes Oel nebst farblosem, sehr ammoniakalischen Wasser. — 2. Es erweicht sich beim Erhitzen an der Luft, schwillt auf, verbreitet einen thierisch brenzlichen Rauch, verbrennt mit Flamme, und lässt eine porose, schwierig verbrennende und dann kohlensauren Baryt lassende Kohle. — 3. Es löst sich in Salpetersäure unter Entwicklung von Salpetergas zu einer gelben trüben Flüssigkeit auf, aus welcher Wasser brandgelbe Flocken fällt, die in Ammoniak mit dunkelbrandgelber Farbe löslich sind; die übrige durch Wasser gefällte Flüssigkeit liefert beim Abdampfen zuerst Krystalle von Kleesäure, und gesteht nach dem Abdampfen bis zur Syrupdicke zu einer krystallisch blättrigen Masse von erst saurem, dann bitteren Geschmacke, die beim Neutralisiren mit Kali Krystalle von Salpeter und von einem brandgelben, bitteren, zerfliefslichen, in Weingeist löslichen, beim Erhitzen sich aufblähenden, aber nicht verpuffenden Stoff gibt. — 4. Chlorgas, durch eine Lösung des Indigbrauns geleitet, macht sie blasser, und fällt braungelbe Flocken von salzsaurem Indigbraun, auf welche es nicht weiter zersetzend wirkt. Berzelius.

Verbindungen. Indigbraun (1) löst sich wenig in Wasser.

Das nach (2) dargestellte vereinigt sich begierig mit *Säuren* zu schwer in Wasser löslichen Verbindungen; fällt man die alkalische Lösung des Indigbrauns durch eine Säure, so fällt eine Verbindung des Indigbrauns mit der Säure als eine braune, voluminose, nur in dünnen Stückchen durchscheinende, auch nach dem Auswaschen mit Wasser lackmusröthende Verbindung nieder, die in Wasser sehr wenig mit gelber Farbe löslich ist; der durch Schwefel-

säure und Salzsäure bewirkte Niederschlag färbt kochendes Wasser gelb, und schrumpft dabei zu einer spröden, in der Flüssigkeit pulverisirbaren Masse zusammen. BERZELIUS. — Nach CHEVREUL löst sich (1) in wässrigen Säuren leichter als in Wasser, und zwar in Schwefelsäure mit grüner Farbe.

Indigbraun (2) vereinigt sich leicht mit Alkalien zu sehr dunkelbraunen, in Wasser löslichen Verbindungen, welche auf geröthetes Lackmuspapier nicht alkalisch reagiren — Die Lösung in wässrigem kohlensauren *Ammoniak*, abgedampft und bei 70° getrocknet, lässt eine schwarze glänzende Masse, in lange nadelförmige Stücke zerspringend, von schwachem, sehr unangenehmen Geschmacke, mit Kali viel Ammoniak, mit Säuren keine Kohlensäure entwickelnd, leicht in Wasser, ziemlich leicht in Weingeist löslich. BERZELIUS. Nach CHEVREUL löst sich (1) in Ammoniak mit rother Farbe. — Sättigt man die Lösung des Indigbrauns (2) in wässrigem *Kali* so genau mit Essigsäure, dass die Flüssigkeit ganz neutral ist, dampft ab, und zieht das essigsaure Kali mit Weingeist aus (der auch etwas Indigbraun aufnimmt), so bleibt die Verbindung des Indigbrauns mit Kali, welche, in Wasser gelöst und abgedampft, eine schwarze, glänzende, in nadelförmige Stücke zerspringende Masse darstellt. — Die Verbindung mit *Baryt* ist schwer in Wasser löslich. — Die mit *Kalk* ist unauflöslich; das Kalkwasser fällt daher das in Ammoniak oder Kali gelöste Indigbraun; und Kalkhydrat nimmt beim Kochen das Indigbraun aus dem Kali so vollständig auf, dass farblose Aetzlauge zurückbleibt. — Die Lösungen von (2) in Alkalien oder Essigsäure geben mit Bleizucker, Bleiessig und schwefelsaurem Eisenoxyd dunkle Niederschläge; sie werden nicht gefällt durch Blutlaugensalz und Sublimat, und, mit Ausnahme der Barytverbindung, auch nicht durch Galläpfelaufgufs. BERZELIUS.

Das Indigbraun (2) liefert mit wenig *Essigsäure* eine in Wasser lösliche, mit mehr eine nicht lösliche Verbindung. Erstere erhält man, wenn man die Lösung in Kali mit Essigsäure etwas übersättigt, so dass sie deutlich Lackmus röthet, sie abdampft und das essigsaure Kali mit Weingeist auszieht; sie röthet Lackmus, löst sich leicht in Wasser, ohne durch Kochen gefällt zu werden, und löst sich wenig in Weingeist, verliert aber beim Kochen mit diesem gröfstentheils ihre Löslichkeit in Wasser. Die säurereichere Verbindung fällt bei stärkerem Uebersättigen der Lösung in Kali mit Essigsäure nieder; sie wird beim Waschen mit Wasser einem kleinen Theile nach in die erstere verwandelt; das Waschwasser löst immer mehr auf, und trübt sich dann, wenn es in die zuerst durchgelaufene saure Flüssigkeit fällt. BERZELIUS.

Indigbraun (1) bildet leicht, auch mit kaltem *Weingeist*, eine bei auffallendem Lichte grüne, bei durchfallendem rothe Auflösung, welche durch Wasser nicht getrübt, aber grün und durch wenig Ammoniak roth gefärbt wird. CHEVREUL.

Aehnlich verhält sich der von CHEVREUL (*Schw.* 5, 310) aus dem frischen Waid ausgezogene grüne dickölige Stoff, welcher auf glühenden Kohlen, mit Hinterlassung einer aufgeblähten Kohle einen gewürzhaften und brenzlichen Geruch verbreitet, in Wasser fast ganz unauflöslich ist, und sich durch Alkalien roth, durch Säuren wieder grün färbt. —

Einen dem Indigbraun ähnlichen Stoff erhält man nach HERVY (*J. Pharm.* 26, 293) aus *Polygonum tinctorium*. Man zerstöfst die frischen Blätter, zieht sie mit kaltem Wasser aus, filtrirt, dampft die röthliche Flüssigkeit ab, befreit den Rückstand durch Aether von einem gelben Farbstoff, löst den Rest in Weingeist von 40°, filtrirt und dampft ab. Rosenroth, löst sich in verdünnten Säuren mit grüner Farbe, wird in concentrirten Säuren grün, ohne sich zu lösen. Löst sich in Alkalien unter Entwicklung von Ammoniak. Löst sich in Wasser und wird daraus durch concentrirte Säuren grün gefällt. Löst sich in Weingeist, nicht in Aether. —

Wird das durch längeres Kochen braungewordene wässrige Indican nach Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure gekocht, so scheiden sich dunkelbraune Flocken aus, die, auf dem Filter mit Wasser gewaschen, beim Kochen mit Weingeist eine braune Lösung geben, die beim Verdunsten *Indihumin* als dunkelbraunen, glänzenden, harzähnlichen Rückstand lassen, der in kochendem Wasser schmilzt, von kochender Salpetersäure unter Zersetzung gelöst wird

und sich in Ammoniak mit brauner Farbe löst; die ammoniakalische Lösung gibt mit Chlorbaryum und Chlorcalcium braune Niederschläge, die weingeistige Lösung wird vollständig durch Bleizucker gefällt. Die Zusammensetzung des Indihumin's kommt der Formel $C^{16}NH^{8}O^{5}$ am nächsten. SCHUNCK (*N. Phil. Mag. J.* 10, 86).

Isatin.

$$C^{16}NH^{5}O^{4} = C^{16}NH^{5}O^{2},O^{2}.$$

LAURENT. *Compt. rend.* 12, 539. — *J. pr. Chem.* 24, 2. — *Pharm. Centr.* 1841, 601. — *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 371. — *J. pr. Chem.* 25, 434. — *Ann. Pharm.* 48, 262. — *Pharm. Centr.* 1842, 246. *Rev. scient.* 10, 295, 300; 18, 458. — *J. pr. Chem.* 35, 108.
ERDMANN. *J. pr. Chem.* 24, 11. — *Pharm. Centr.* 1841, 707.
A. W. HOFMANN. *Ann. Pharm.* 53, 11.

1841 gleichzeitig von LAURENT und ERDMANN entdeckt.

Bildung. Beim Einwirken von Salpetersäure oder Chromsäure auf Indigblau (VI, 413).

Darstellung. 1. Man rührt 1 Kilogr. feingepulverten Indig (gute Handelssorte) in einer grofsen Schale mit Wasser zum dünnen Brei an, und fügt unter Erhitzen über mäfsigem Feuer allmälig käufliche Salpetersäure zu, welche lebhaftes Aufbrausen, doch ohne Entwicklung von salpetriger Säure bewirkt, bis die blaue Farbe verschwunden ist, wozu 600—700 Grm. Salpetersäure erforderlich sind. Die Flüssigkeit wird mit einigen Liter Wasser gekocht und kochend so schnell als möglich filtrirt; nach 12 Stunden scheidet sich das Isatin in röthlichen Krystallwarzen aus. Die Mutterlauge wird mit dem nicht gelösten Rückstande zum Kochen erhitzt und filtrirt, und dieses 2—3 Mal wiederholt; die letzte Mutterlauge gibt nach dem Eindampfen auch noch Isatin. Die Krystalle werden mit Wasser, welches wenig Ammoniak hält, befeuchtet, um eine beigemengte harzartige Materie zu entfernen, und mit kaltem Wasser gewaschen, endlich aus kochendem Weingeist mehrmals umkrystallisirt. (100 Th. Indig geben 18 Th. Isatin.) LAURENT. — Bei überschüssiger Salpetersäure entsteht Nitrosalicylsäure. Man mufs nach jedem Zusetzen von Salpetersäure das Ende des Aufbrausens abwarten; erfolgt, weil der Indig mit zu viel Wasser angerührt war, kein Aufbrausen, und setzt man unter fortwährendem Sieden nach und nach mehr Salpetersäure zu, so erfolgt bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeit plötzlich eine heftige Reaction, wobei die Masse, selbst in geräumigen Gefäfsen, übersteigt, und der Rest hält gewöhnlich Nitrosalicylsäure. HOFMANN. — 2. Man erwärmt Indig mit angemessen verdünnter Chromsäure fast bis zum Sieden und filtrirt heifs; beim Erkalten krystallisirt Isatin, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und zuletzt aus Weingeist gereinigt wird. Ist die Chromsäure so concentrirt, dass sie mit dem Indig Kohlensäure entwickelt, so gibt die Flüssigkeit beim Erkalten sehr wenig oder gar kein Isatin, doch noch etwas beim freiwilligen Verdunsten oder im Vacuum; beim Abdampfen scheidet sich nur Chromoxyd und ein braunes Pulver aus ERDMANN. LAURENT tröpfelt verdünnte wässrige Chromsäure auf Isatinpulver und erwärmt; mit dem Zusetzen von Chromsäure

wird aufgehört, so bald die blaue Farbe zerstört ist und darauf wie bei 1. verfahren. — Um das rohe noch etwas Harz haltende Isatin zu reinigen, löst es HOFMANN in Kalilauge und versetzt die Lösung vorsichtig mit Salzsäure, so lange ein schwarzer oder brauner Niederschlag entsteht; wenn eine abfiltrirte Probe rein gelb ist und mit Salzsäure einen hochrothen Niederschlag gibt, wird die ganze Flüssigkeit abfiltrirt, mit Salzsäure zersetzt und der Niederschlag mit wenig Wasser gewaschen.

Eigenschaften. Krystallisirt in gröfseren durchsichtigen braunrothen oder in kleineren gelbrothen Säulen des 2- und 2-gliedrigen Systems, die, besonders aus Weingeist erhalten, stark glänzen. $\infty P \cdot \infty \breve{P} \infty \cdot \breve{P} \infty$; Fig. 65 mit vorherrschenden Flächen t; u' : u = 133°50'—55'; i : i' = 127°15'—30', G. ROSE; $\infty P \cdot \infty \breve{P} \infty \cdot \bar{P} \infty$; Fig. 68 ohne p und i; u' : u = 45°56'; y : y = 126°44'. SCHABUS. Geruchlos. Von bitterem Geschmack (SCHABUS). Schmilzt beim Erhitzen und erstarrt beim Erkalten zur nadelförmigen Masse; über den Schmelzpunct erhitzt, verdampft es an der Luft gröfstentheils unzersetzt in gelben sehr reizenden Dämpfen.

			ERDMANN.	LAURENT.
16 C	96	65,31	65,61	65,13
N	14	9,52	9,44	9,50
5 H	5	3,41	3,43	3,53
4 O	32	21,76	21,52	21,84
$C^{16}NH^5O^4$	147	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Lässt bei der Destillation in der Retorte viele Kohle; ERDMANN, LAURENT. Gibt, auf glühende Kohlen geworfen, denselben Geruch wie Indig. Verbrennt auf Platinblech an der Luft erhitzt mit hellleuchtender Flamme und lässt geflossene schwer verbrennliche Kohle. ERDMANN. — 2. In heifsem Wasser suspendirtes Isatin wird durch eingeleitetes *Chlorgas* in Chlorisatin verwandelt, ohne dass selbst im Sonnenlicht Bichlorisatin entsteht. ERDMANN. Beim Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von Isatin in Kalilauge entsteht eine braune, in Weingeist lösliche, theerähnliche Flüssigkeit, aber kein Bichlorisatin. HOFMANN. — 3. Beim Schütteln von Isatin mit *Brom*wasser im Sonnenlicht entsteht Bromisatin, mit trocknem Brom übergossenes Isatin bildet im Sonnenlicht Bibromisatin. ERDMANN, LAURENT, HOFMANN. — 4. Mäfsig erwärmte *Salpetersäure* löst Isatin ohne Zersetzung, beim Kochen findet bald eine heftige Einwirkung statt unter Entwicklung salpetriger Dämpfe, indem Oxalsäure und ein rothbraunes, NO^4 haltendes, in Ammoniak lösliches Harz, aber keine Pikrinsäure entsteht. LAURENT. — 5. Isatin löst sich in *rauchender Schwefelsäure* in der Wärme mit braunrother Farbe, hierauf tritt starkes Aufbrausen ein und man erhält durch Behandeln mit Wasser und Weingeist eine gelbe nicht weiter untersuchte Materie. LAURENT. — 6. In kalter Kalilauge löst sich Isatin ohne Zersetzung mit braunrother Farbe; nach längerer Zeit oder beim Kochen wird die Flüssigkeit gelb und hält nun isatinsaures Kali ($C^{16}NH^5O^4 + 2HO = C^{16}NH^7O^6$). LAURENT, ERDMANN. Beim Uebergiefsen von Isatin mit kalter Kalilauge färben sich die Krystalle zuerst dunkelroth, beim Erwärmen entseht eine pomeranzengelbe Lösung von isatinsaurem Kali, beim Concen-

triren durch Destillation erfolgt plötzlich eine Reaction und mit den Wasserdämpfen gehen farblose Tropfen von Anilin über, indem sich zugleich Wasserstoffgas entwickelt ($C^{16}NH^5O^4 + 4(KO,HO) = C^{12}NH^7 + 4KO,CO^2 + 2H$). Hofmann. — 7. Mit *Ammoniak* entstehen verschiedene Zersetzungsproducte, die nach der Concentration des Ammoniaks und nach dem Lösungsmittel des Isatins variiren; es bilden sich immer Gemische von verschiedenen Verbindungen, die alle 1, 2 oder 3 At. Isatin + 1 oder 2 At. Ammoniak — Wasser enthalten. Laurent. Aehnlich verhält sich Anilin. Engelhardt. — 8. Bei Gegenwart von Alkalien bildet Isatin mit *schwefliger Säure* isatinschwefligsaure Salze, Laurent; in schwefligsaurem Ammoniak löst sich Isatin unter Bildung von *Isathyd*. Erdmann. — 9. *Hydrothion* durch weingeistiges Isatin geleitet, bildet Bisulfisathyd ($C^{32}N^2H^{12}O^4S^2$). Erdmann, Laurent.

Verbindungen. Isatin löst sich wenig in kaltem, reichlicher in kochendem Wasser mit dunkelrothgelber Farbe.

Löst sich in schwach erwärmter Salpetersäure und krystallisirt beim Erkalten unverändert heraus.

Isatinmetalle. Das Isatin bildet mit Salzbasen-Verbindungen, in welchen in 1 At. Isatin 1 At. Wasserstoff durch ein Metall vertreten ist. ($C^{14}NH^4MO^4$.) Laurent.

Isatinammonium. Ammoniak löst gepulvertes Isatin zu einer karminrothen Flüssigkeit, aus welcher Säuren das Isatin fällen und welche mit salpetersaurem Silberoxyd einen karminrothen Niederschlag gibt. Laurent.

Isatinkalium. Concentrirte Kalilauge löst Isatin in der Kälte mit dunkelviolettrother Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser und Kochen blassgelb wird und dann isatinsaures Kali hält.

Isatinammonium gibt mit Eisen-, Kobalt- und Bleisalzen Niederschläge, welche Gemenge von Isatin mit den Oxyden sind.

Eine kochende mit etwas Ammoniak versetzte Isatinlösung gibt mit Einfachchlorzinn einen weifsen Niederschlag, der beim Kochen prächtig karminroth wird, das Filtrat ist rosenroth, wird aber in einigen Secunden gelb, der Rückstand auf dem Filter ist rosenroth. Laurent.

Isatinkupferammonium. Beim Vermischen einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd in Ammoniak entsteht ein hellbrauner Niederschlag, welcher 28,0 Procent Kupfer hält, also $C^{16}N^2H^6Cu^2O^4 = C^{16}NH^2(NH^4)Cu^2O^4$ (oder nach Laurent $C^{16}NH^4(NH^2Cu^2)O^4$) ist, welches 28,08 Proc. Cu verlangt. Gibt mit Salzsäure und Chlorplatin behandelt einen Niederschlag. Laurent.

Isatinsilber. 1. Man vermischt weingeistiges Isatin mit weingeistigem salpetersauren Silberoxyd und setzt weingeistiges Kali zu, so dass noch ein Ueberschuss von Isatin und salpetersaurem Silber gelöst bleibt, filtrirt den weinrothen Niederschlag, wäscht und trocknet. — 2. Man giefst salpetersaures Silberoxyd in weingeistiges schwach ammoniakalisches Isatin. Laurent.

			Laurent. nach 1.	Laurent. nach 2.
$C^{16}NH^4O^4$	146	57,48		
Ag	108	42,52	42,5	42,2
$C^{16}NH^4AgO^4$	254	100,00		

Isatinsilberammonium. Giefst man in weingeistiges mit überschüssigem Ammoniak versetztes Isatin weingeistiges ammoniakalisches salpetersaures Silberoxyd, so entsteht sogleich ein weinhefefarbener krystallischer Niederschlag, der aus mikroskopischen perlglänzenden Blättchen besteht. Laurent.

			Laurent.
16 C	96	35,42	35,23
2 N	28	10,33	
7 H	7	2,58	2,66
Ag	108	39,85	39,75
4 O	32	11,82	
$C^{16}NH^3(NH^4)AgO^4$	271	100,00	

Ist nach Laurent $C^{16}NH^4(NH^3Ag)O^4$.

Isatin löst sich leicht in *Weingeist*, weniger in *Aether*. Erdmann, Laurent.

Isatinsäure.

$$C^{16}NH^7O^6 = C^{16}NH^7O^2,O^4. ^{*)}$$

Laurent. *Compt. rend.* 12, 539. — *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 376. — *J. pr. Chem.* 25, 435. — *Pharm. Centr.* 1841, 601; 1842, 247. — *Ann. Pharm.* 48, 264.

Erdmann. *J. pr. Chem.* 24, 13. — *Ann. Pharm.* 48, 264. — *Pharm. Centr.* 1841, 708.

Acide isatinique. 1841 gleichzeitig von Laurent und Erdmann entdeckt.

Bildung (s. VI, 426).

Darstellung. Man zersetzt isatinsaures Bleioxyd durch Hydrothion; die von Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit gibt beim Verdunsten im Vacuum ein weifses, flockiges, kaum krystallisches Pulver, das in Wasser völlig löslich ist; die farblose Lösung färbt sich beim Erhitzen sogleich braungelb und setzt Krystalle von Isatin ab. Erdmann.

Die *isatinsauren Salze* sind $C^{16}NH^6MO^6$.

Die durch Zersetzung von isatinsaurem Kali mit schwefelsaurem Ammoniak erhaltene Lösung von isatinsaurem Ammoniak gibt beim Eindampfen isaminsaures Ammoniak. Laurent.

Isatinsaures Kali. Man löst Isatin in kalter starker Kalilauge, verdünnt die dunkelrothe Lösung mit Wasser und kocht bis die Flüssigkeit blassgelb ist; beim Abdampfen erhält man blassgelbe Krystalle des Kalisalzes. Diese in Wasser oder Weingeist gelöst, geben mit Salzsäure keinen Niederschlag, nach einiger Zeit oder beim Kochen wird die Flüssigkeit roth und scheidet in der Kälte Krystalle von Isatin aus.

*) Die Isatinsäure müsste nach dem System erst unter den Verbindungen abgehandelt werden, welche sich von dem Stammkern $C^{16}H^{10}$ ableiten.

Isatinsaurer Baryt. 1. Wässriges isatinsaures Kali fällt nur im concentrirtesten Zustande Chlorbaryum. — 2. Man kocht Isatin mit Barytwasser und filtrirt; beim Abdampfen des Filtrats erhält man kleine, wenig in Wasser, kaum in Weingeist lösliche Blättchen. LAURENT. Die durch das Kalisalz in Chlorbaryumlösung gefällten weifsen Flocken lösen sich beim Erwärmen und liefern beim Erkalten farblose kurze Säulen. ERDMANN. — Hält bei 150° getrocknet 53,24 Proc. BaO, ist also $C^{16}NH^6BaO^6$. LAURENT.

Das wässrige Kalisalz fällt nicht die Lösungen von Chlorstrontium, Chlormagnium, Chlorcalcium, Alaun, von Zinksalzen, Chlorzinn, Chlorkadmium, Chlorkobalt, Chlornickel, Sublimat; salpetersaures Uranoxyd wird pomeranzengelb gefällt. Der Niederschlag wird nach einigen Minuten scharlachroth, Anderthalbchloreisen rothbraun, *Bleizucker* in gelben Flocken, LAURENT, weifs, in kochendem Wasser unvollständig löslich. ERDMANN. Isatinsaures Kali gibt mit Kupfervitriol eine grüne Flüssigkeit, woraus sich grüne Flocken abscheiden, die sich beim Erhitzen oder bei Zusatz von mehr Wasser wieder lösen; mit essigsaurem Kupferoxyd beim Erwärmen einen gelbgrünen Niederschlag, der sich beim Erkalten wieder löst. — Salpetersaures Quecksilberoxydul wird gelb gefällt.

Isatinsaures Silberoxyd scheidet sich beim Vermischen des wässrigen Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als weifser oder blassgelber Niederschlag aus, der sich in kochendem Wasser löst, wobei er sich zum Theil schwärzt; aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten theils Krystallblätter, theils Körner ab. Tröpfelt man salpetersaures Silberoxyd in lauwarmes wässriges isatinsaures Kali, so fällt ein Theil sogleich nieder, das meiste krystallisirt beim Erkalten in glänzenden, schmalen, zu Büscheln vereinigten strohgelben Blättern. ERDMANN. Mischt man kochende Lösungen von isatinsaurem Kali und salpetersaurem Silber, so krystallisiren beim Erkalten schöne gelbe Säulen des Silbersalzes. LAURENT.

Verliert bei 140° 2,8 Proc. Wasser. LAURENT.

		bei 140°	LAURENT.	ERDMANN.
16 C	96	35,29	35,32	35,18
N	14	5,15		
6 H	6	2,21	2,48	2,30
Ag	108	39,70	38,4	37,50 bis 41,05
6 O	48	17,65		
$C^{16}NH^6AgO^6$	272	100,00		

Isatinschweflige Säure.

$$C^{16}NH^7S^2O^{10} = C^{16}NH^7O^6,2SO^2.$$

LAURENT (1842). *Compt. rend.* 14, 490. — *J. pr. Chem.* 26, 123. — *Rev. scient.* 9, 30; 10, 289. — *J. pr. Chem.* 28, 336. — *Pharm. Centr.* 1843, 257.

Die isatinschweflige Säure ist nicht für sich bekannt, sondern nur in den isatinschwefligsauren Salzen, *Isatosulfites*, bei deren Zersetzung durch stärkere Säuren die abgeschiedene isatinschweflige Säure zerfällt.

Die isatinschwefligsauren Salze sind $C^{16}NH^6MO^6,2SO^2$. (Bildung s. VI. 423.)

Isatinschwefligsaures Ammoniak. Man kocht gepulvertes Isatin mit 2fach-schwefligsaurem Ammoniak bis das Isatin verschwunden ist, dampft zum Krystallisiren ab und reinigt durch Umkrystallisiren. — Kleine blassgelbe rhombische Tafeln. Die Krystalle verlieren nichts bei 100° oder im Vacuum. — Wird durch überschüssiges Ammoniak nicht zersetzt. Bildet beim Einwirken von Chlor Chlorisatin und Bichlorisatin und die davon abfiltrirte Flüssigkeit liefert mit Chlorbaryum so viel schwefelsauren Baryt als 26,8 Procent SO^2 entspricht; $(C^{16}NH^6(NH^4)O^6,2SO)$ verlangt 27,58 Procent. Wird durch Salzsäure langsamer zersetzt als das Kalisalz. Gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag, welcher ein Gemenge von Isatin und schwefligsaurem Silberoxyd ist. — Löst sich wenig in kaltem Wasser, sehr leicht in kochendem.

Isatinschwefligsaures Kali. 1. Man sättigt wässriges isatinsaures Kali mit schwefliger Säure, dampft die Flüssigkeit ein und lässt erkalten; die Mutterlauge von der ersten Krystallisation wird eingedampft und krystallisiren gelassen. — 2. Man kocht gepulvertes Isatin mit wässrigem 2fach-schwefligsaurem Kali bis alles Isatin verschwunden ist, dampft ab und krystallisirt. Wird nach 1 leichter rein erhalten. — Blassgelbe, längliche, sehr glänzende Krystalle. Vielleicht Fig. 43, a : a' = 148°30'; a : t = 106; t ist rectangulär; gehört nach LAURENT einem besondern Krystallsystem an. Die Krystalle verlieren bei 100° 10,4 bis 11,9 Proc. Wasser (4 At.), (berechn. 11,2 Proc.); bei der Temperatur, wo sie erweichen und gelbroth werden 14,4 bis 15 Procent (5 At.).

							LAURENT.
KO	47,2	18,93	KO	47,2	17,67		17,75
16 C	96	38,52	16 C	96	35,94		36,48
N	14	5,61	N	14	5,24		
4 H	4	1,60	6 H	6	2,24		1,99
3 O	24	25,73	5 O	40	14,97		
2 SO^2	64	9,61	2 SO^2	64	23,95		24,85
$C^{16}NH^4KO^4,2SO^2$	249,2	100,00	$C^{16}NH^6,KO^6,2SO^2$	267,2	100,00		

Nach der Berechnung II. (GERHARDT, *Tr.* 3, 546) nimmt das Isatin bei der Bildung der isatinschwefligen Säure die Elemente von 2 At. Wasser auf, wie auch bei der Bildung von Isatinsäure; LAURENT nahm für die trocknen isatinschwefligen Salze zuerst die Formel $C^{16}NH^5MO^5$, $2SO^2$, später (*Rev. scient.* 18, 458) $C^{16}NH^4MO^4,SO^2$ an (Berechn. II.) und glaubt, dass das analysirte Salz nicht stark genug getrocknet war.

	krystallisirt.		LAURENT.	
$C^{16}NH^6KO^6$	203,2	65,06		
2 SO^2	64	20,53	21,56	
5 HO	45	14,41	14,04	15,0
$C^{16}NH^6KO^6,2SO^2+5Aq.$	312,2	100,00		

Das krystallisirte Salz wird beim Erhitzen erst pomeranzengelb, dann gelbroth, entwickelt Wasser, erweicht, bläht sich auf, schwärzt sich und gibt eine rothe dicke Materie, die beim Erkalten fest wird

ohne zu krystallisiren. — Beim Kohen mit Iod bildet sich Isatin und Schwefelsäure. Mit Chlor bildet sich Schwefelsäure und Chlorisatin oder auch Bichlorisatin, je nach der Dauer der Einwirkung des Chlors. — Kalte Salzsäure wirkt langsam ein, doch wird die Lösung pomeranzengelb und riecht nach schwefliger Säure; nach einigen Minuten setzen sich, wenn die Lösung hinreichend concentrirt ist, Krystalle von Isatin ab. Setzt man zu der kochenden Lösung des Salzes Salzsäure, so entwickelt sich sogleich schweflige Säure mit Aufbrausen und es fällt Isatin nieder. Mit Hydrothionammoniak färbt sich die heifse Lösung dunkler und setzt beim Erkalten ein gelbliches Pulver ab, welches aus mikroskopischen Nadeln besteht, die sich ähnlich wie Isathyd verhalten, in Wasser und Weingeist unlöslich sind, auf glühenden Kohlen dem Indigo ähnlich, nicht schweflig riechen, auf Platinblech erhitzt violettroth werden, wahrscheinlich durch Bildung von Indin, denn concentrirtes weingeistiges Kali gibt eine Lösung, welche ein schwarzes Salz liefert, das durch gelinde Wärme entfärbt wird; in Kalilauge lösen sich die Nadeln mit weinrother Farbe, die beim Kochen verschwindet und beim Kochen mit Salzsäure gelb wird, indem Isatin und eine weiche Materie entsteht, welche auf der Flüssigkeit eine Haut bildet. — Das isatinschwefligsaure Kali löst sich ziemlich leicht in Wasser mit gelber Farbe, die Lösung färbt sich mit Ammoniak braunroth, wird aber beim Kochen wieder gelb und hält dann schwefligsaures Kali, schwefligsaures Ammoniak und Isatin in Ammoniak gelöst. Sie fällt nicht Chlorbaryum, -strontium, -calcium und essigsaures Kupferoxyd. Sie fällt aus Bleizucker ein gelbes Gemenge von schwefligsaurem Bleioxyd und Isatin, aus wässrigem salpetersauren Silberoxyd Isatin und schwefligsaures Silberoxyd, während die Flüssigkeit salpetersaures Kali und freie Salpetersäure hält $C^{16}NH^{6}KO^{6},2SO^{2} + 2AgO,NO^{5} = C^{16}NH^{5}O^{4} + HO + 2AgO,SO^{2} + KO,NO^{5} + NO^{5}$. [Kann freie Salpetersäure neben schwefligsaurem Silberoxyd bestehen? Gm.] Beim Mischen von wässrigem Kalisalz mit ammoniakalischem salpetersauren Silberoxyd oder gelindem Erwärmen von salpetersaurem Silberoxyd mit Ammoniak und Isatin entsteht ein karminrother Niederschlag

Das Kalisalz löst sich sehr wenig in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Weingeist mit gelber Farbe.

Gepaarte Verbindungen des Kerns $C^{16}NH^{5}O^{2}$.

Indigblauschwefelsäure.

$$C^{16}NH^{5}S^{2}O^{8} = C^{16}NH^{5}O^{2},2SO^{3}.$$

Bergmann. *Opusc.* 5, 7, 1788.
Hausmann. *J. Phys.* 1788, März.
Bucholz. *A. Gehlen.* 3, 3.
W. Crum. *Ann. Phil.* 1823, Febr. — *Schw.* 38, 35.
Berzelius. *Lehrb.* 4te Aufl. 3, 706. — *Pogg.* 10, 105. — *Jahresber.* 7, 256.
Joss. *Schw.* 69, 285. — *Pharm. Centr.* 1834, 167.
Dumas. *N. Ann. Chim. Phys.* 2, 204. — *J. pr. Chem.* 24, 200. — *Pharm. Centr.* 1841, 597.

Schwefelsaurer Indigo. Lösliches Indigblau. Cörulinschwefelsäure. Acide sulfindylique, sulfindigotique.

Bildung (s. VI, 414).

Darstellung. Man versetzt die Lösung von Indigblau in überschüssigem erwärmten Vitriolöl mit 50 Th. Wasser, filtrirt von der Phönicinschwefelsäure, digerirt das Filtrat bei gelinder Wärme so lange mit Wolle oder Wollenzeug (zuvor mit Seife, dann mit Wasser, welches 1 Proc. kohlensaures Natron hält, zuletzt mit reinem Wasser gewaschen) bis die Flüssigkeit keine Farbe mehr verliert (die überschüssige Schwefelsäure bleibt gelöst), wäscht die durch Indigblauschwefelsäure und -Unterschwefelsäure blau gefärbte Wolle mit Wasser bis dieses nicht mehr sauer wird, digerirt sie mit wenig kohlensaures Ammoniak haltendem Wasser, giefst die blaue Flüssigkeit von der entfärbten Wolle ab, dampft sie bei 50° zur Trockne und zieht den Rückstand mit Weingeist von 0,833 Proc. aus, welcher das indigblauunterschwefelsaure Ammoniak löst und das indigblauschwefelsaure Ammoniak zurücklässt. Letzteres wird in Wasser gelöst, durch Bleizucker gefällt, der dunkelblaue Niederschlag mit Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt, durch Hydrothion zersetzt und die gelbe oder farblose, an der Luft blau werdende Lösung bei 50° eingedampft. Berzelius. — Nach Joss lässt sich das indigblauschwefelsaure Ammoniak von dem indigblaunterschwefelsauren Salze durch Weingeist nicht gut trennen, man soll daher die Indiglösung nur so lange mit Wolle ausfärben, als sie einen Niederschlag mit essigsaurem Baryt gibt, wodurch Indigblauunterschwefelsäure nicht gefällt wird.

Eigenschaften. Schwarzblaue, feste Masse von eigenthümlich angenehmem Geruch und saurem Geschmack, reagirt schwach aber deutlich sauer. Joss.

Zersetzungen. 1. Liefert bei der trocknen Destillation schweflige Säure, schwefligsaures Ammoniak, viel Wasser und wenig brenzliches Oel. Es entweichen dabei keine Dämpfe von Indigblau, doch färbt das sublimirte schwefligsaure Ammoniak das Wasser beim Auflösen blau, weil wohl unzersetze Säure fortgerissen wurde. Der kohlige Rückstand verbrennt schwierig, ohne Rückstand. Auch bei der trocknen Destillation der indigblauschwefelsauren Salze sublimirt kein Indigblau. Berzelius. — 2. Die Indigblauschwefelsäure wird im Sonnenlicht zerstört. — 3. *Chlor* erzeugt in der Indigtinctur viel braunes Harz und nur wenig Chlorisatin und Bichlorisatin. Erdmann (*J. pr. Chem.* 19, 355). — Durch *Chlorkalk* wird die blaue Farbe der Indiglösung in eine grünliche, Schlumberger, durch *chlorsaures Kali und Salzsäure* in Rothbraun verwandelt, Bolley. — 4. Durch Salpetersäure wird die Indigblauschwefelsäure zerstört. Wird das Barytsalz durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure zersetzt und die Flüssigkeit verdünnt und filtrirt, so wird sie durch Chlorbaryum nicht gefällt. Berzelius. — 5. Beim Erhitzen mit *chromsaurem Kali* wird die Indiglösung ockergelb, Penny; beim Vermischen mit übermangansaurem Kali erst grün, dann braungelb, Elbers, Mohr; beim Erwärmen mit Eisenoxydsalzen ebenso entfärbt, wie durch Salpetersäure. Wöhler (*Ann. Pharm.* 34, 235). — Die Entfärbung der Lösung von Indigblauschwefelsäure durch oxydirende Mittel wird zur *Indigprobe* benutzt, um im käuflichen Indigo den Gehalt an Indigblau zu bestimmen. Man löst eine ge-

wogene Menge Indigo vollständig in rauchender Schwefelsäure, verdünnt die Lösung mit Wasser zu einem bestimmten Volum und tropft so lange eine titrirte Sauerstoff oder Chlor abgebende Flüssigkeit zu, bis die blaue Farbe der Lösung verschwunden ist und vergleicht die verbrauchte Menge der titrirten Flüssigkeit mit der Menge, welche von derselben Flüssigkeit erforderlich ist, um eine Lösung zu entfärben, die eine dem angewendeten Indigo gleiche Menge von reinem Indigblau oder einer bestimmten Sorte von käuflichem Indigo enthält. Nach Mohr ist hierzu eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kali am geeignetsten, nach Bolley fügt man zu der kochenden, mit Salzsäure versetzten Indigolösung eine titrirte Auflösung von chlorsaurem Kali, Penny setzt zu der mit Salzsäure versetzten, gelinde erwärmten Indigolösung eine Auflösung von chromsaurem Kali, Lindenlaub versetzt die Indigolösung mit schwefligsaurem Natron und tropft chlorsaures Kali zu, Schlumberger zersetzt sie durch Chlorkalk. (Vergl. Mohr, *Lehrb. der Titrirmethoden* S. 189.) — 6. Mit überschüssigen ätzenden Alkalien versetzt, wird die Indigblauschwefelsäure auch bei abgehaltener Luft, unter erst grüner, dann gelber Färbung der Flüssigkeit erst in Indiggrün, dann in Indiggelb verwandelt; Ammoniak wirkt langsamer als Kali und Natron; kohlensaure Alkalien wirken nicht zersetzend. Berzelius. — Die Indigtinctur färbt sich mit überschüssigem Ammoniak erst grün, und entfärbt sich nach einigen Stunden gänzlich; ähnlich wirkt kohlensaures Ammoniak und ätzendes Kali. Die wässrige Lösung des indigblauschwefelsauren Kali's liefert mit ätzendem und kohlensauren Ammoniak eine grüne, sich in verschlossenen Gefäfsen entfärbende, an der Luft nur für kurze Zeit wieder grünende und dann wieder entfärbende; — mit überschüssigem ätzenden Kali und Natron eine blaue, allmälig ins Grüne und Farblose übergehende; — und mit Kalkwasser eine grüne, in verschlossenen Gefäfsen gelblich werdende, dann sich an der Luft wieder für kurze Zeit grünende Lösung. Bergmann. — Die indigblauschwefelsauren Salze werden bei allmäliger Einwirkung der Alkalien in viridin-, purpurin-, flavin-, fulvin- und rufinschwefelsaure Salze verwandelt. Berzelius. — 7. Den Sauerstoff begierig aufnehmende Stoffe reduciren die Indigblauschwefelsäure zu einer von dem Indigweifs abzuleitenden Verbindung und bewirken dadurch gelbe Färbung der Flüssigkeit. — Wasserstoffgas durch die Indigtinctur geleitet verändert kaum merklich ihre Farbe; löst man etwas Zink oder Eisen in ihr auf, so wird sie in 24 Stunden bei ersterem wasserhell, bei letztem blassblau; Luftzutritt stellt nach Holt, nicht nach Pleischl (der die Einwirkung wohl länger anhalten liefs) die blaue Farbe wieder her. (*Schw.* 25, 363.) — Auch salzsaures Zinnoxydul reducirt beim Erwärmen die Indigblauschwefelsäure. — Hydrothion, einige Stunden durch die wässrige Säure geleitet, entfärbt sie nicht; erwärmt man dann aber bis zu 50°, so fällt Schwefel nieder, und die blaue Farbe verschwindet, wofern nicht überschüssige Schwefelsäure vorhanden ist. Bringt man die überschüssiges Hydrothion haltende entfärbte Flüssigkeit neben schwach befeuchteter Pottasche in den luftleeren Raum, so bleibt eine dunkelgelbe zähe Masse, an der Luft feucht werdend, und sich dann rasch schmutziggrün, endlich blau färbend. Berzelius. — Die Indigtinctur wird durch Hydrothion, Fünffachschwefelkalium, salzsaures Eisenoxydul, Eisenvitriol, Weinsäure, Essigsäure, Ameisensäure, weinsaures Kali,

Zucker, Krapp, Waid u. s. w. erst grünlich, dann in Stunden oder Tagen gelb oder farblos; im Anfange lässt sich die blaue Farbe wieder durch Luft oder wässriges Chlor hervorbringen, aber nicht mehr, wenn die desoxydirenden Stofle zu lange eingewirkt haben. — Schweflige Säure macht die Indigtinctur allmälig grün, dann gelb, dann fast farblos, ohne dass dann durch Luft oder Alkalien die blaue Farbe wieder hervorgerufen werden könnte. Bergmann. — Die Indiglösung wird bei gleichzeitiger Einwirkung von schwefliger Säure und athmosphärischer Luft im Sonnenlicht entfärbt, langsamer in der Dunkelheit; schweflige Säure für sich entfärbt die Indiglösung schwächer. Giefst man einige Tropfen Indiglösung in conentrirte, wässrige, schweflige Säure, so verschwindet bald die Bläuung wieder und das Gemisch wird braungelb; die blaue Farbe wird durch Erwärmen, durch oxydirende Stoffe, durch Hydrothion oder Vitriolöl wieder hergestellt. Schwefligsaure Salze wirken stärker entfärbend, als die freie Säure; die Farbe wird, mit Ausnahme von Hydrothion, durch dieselben Mittel wieder hergestellt, besonders durch Erwärmen, wo aber beim Erkalten die Farbe wieder verschwindet. — Durch den electrischen Strom braungelb gewordene, wässrige, schweflige Säure entfärbt die Indiglösung stärker als die unveränderte Säure oder ihre Salze; auch die durch Sättigen der braungelben Flüssigkeit mit Basen erhaltene farblose Lösung wirkt wie die freie Säure. Durch Oxydation an der Luft, durch oxydirende Mittel oder Hydrothion wird die entfärbende Eigenschaft zerstört. — Lässt man Zinkfeile (oder auch Eisenfeile) unter Abschluss der Luft so lange mit wässriger schwefliger Säure stehen, bis die Flüssigkeit braungelb oder bei längerer Einwirkung wieder farblos geworden ist, so besitzt diese in ausgezeichnetem Grade das Vermögen, Indigolösung zu entfärben und verliert diese Eigenschaft nicht durch Erhitzen, wohl aber durch Sauerstoff, wobei selbst die mit Zinkoxyd gesättigte Lösung schweflige Säure entwickelt, durch Oxyde, welche leicht Sauerstoff abgeben, durch Iod, Brom, Chlor, Ozon, Hydrothion, arsenige Säure, Brechweinstein, Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure. — Wird aus der die Indiglösung entfärbenden Zinksalzlösung, das Zinkoxyd durch kohlensaure Alkalien gefällt, so erhält man Salze, welche die Indiglösung aufserordentlich stark entfärben. Die unterschwefligsauren Salze, welche nach Band I, 607, 2 u. 3 erhalten sind, entfärben nicht die Indiglösung. Die entfärbte Indiglösung wird wieder blau 1. beim Erwärmen unter Ausscheidung von Schwefel. War die Flüssigkeit mit Zinkoxyd gesättigt und auch die Indiglösung durch ein Alkali neutralisirt, so wird sie weder durch Erwärmen noch an der Luft wieder blau. 2. Durch den Sauerstoff der Luft oder durch oxydirende Mittel. 3. Durch Hydrothion. — Wasserstoffschwefel, HS^5, entfärbt die Indiglösung; die Flüssigkeit wird bei Abschluss der Luft nach einiger Zeit wieder blau, ebenso durch ätzende oder kohlensaure Alkalien. Schönbein (*J. pr. Chem.* 61, 203; 240). — 8. Wird eine Lösung von 1 Theil Indig in 4 Theilen Vitriolöl mit 20 Theilen Wasser verdünnt, filtrirt und die Flüssigkeit mit dem gleichen Volum Aether gemischt in einer verschlossenen Glasröhre einige Stunden zum Kochen erhitzt, so tritt allmälige Entfär-

bung ein; dasselbe geschieht bei gröfserer Verdünnung mit weniger Aether. Die blaue Farbe wird weder durch Sauerstoff noch durch Kupferoxyd oder durch Oxyde der edeln Metalle wieder hergestellt; die Flüssigkeit riecht ätherisch, gibt bei der Destillation ein farbloses Destillat, welches Lackmus stark röthet, Barytsalze nicht fällt und mit Silberlösung einen in Ammoniak löslichen Niederschlag gibt. Cassola (*Kastn. Arch.* 16, 126). — Aetherdämpfe in Indigtinctur geleitet, entfärben sie schwierig und nicht immer, vielleicht nur, wenn sie Aldehyd halten. A. Vogel. — 8. Beim Schütteln mit Aldehyd wird Indigtinctur smaragdgrün, dann blassgrün und nach einigen Minuten gelb. Die blaue Farbe wird weder an der Luft noch durch Kochen für sich oder mit Kali oder Quecksilberoxyd wieder hergestellt. A. Vogel (*J. pr. Chem.* 16, 315.)

Verbindungen. Mit Wasser. Die Indigblauschwefelsäure wird an der Luft sehr bald feucht und löst sich sehr leicht mit dunkelblauer Farbe in Wasser. Berzelius, Joss.

Die *indigblauschwefelsauren Salze* ($C^{16}NH^4MO^2,2SO^3$) entstehen durch unmittelbare Vereinigung oder durch doppelte Zersetzung. Sie sind unkrystallisirbar, dunkelblau mit besonders starkem Kupferglanz, und schmecken schwach salzig, deutlich nach Indig. Die indigblauschwefelsauren Alkalien sind wenig löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser, die Lösung ist blau, bei durchfallendem Licht roth. — Die indigblauschwefelsauren Salze werden durch alle Stoffe, welche das Indigblau reduciren, leichter entfärbt, als die freie Säure, besonders bei Gegenwart freier Alkalien. Eisenvitriol reducirt selbst beim Erwärmen nicht ein neutrales indigblauschwefelsaures Salz; auch nicht beim Hinzufügen von soviel Alkali, als zur Abscheidung des Eisenoxydulhydrats nöthig ist; aber bei geringstem Ueberschuss des Alkali's erfolgt augenblicklich Entfärbung, die bei Zusatz von Säure, welche das Alkali sättigt, wieder in Blau übergeht. — Schwefelkalium und -calcium entfärben die Lösung der indigblauschwefelsauren Salze unter Umwandlung eines Theils des Schwefelmetalls in schwefelsaures Salz. Die reducirte Auflösung erscheint bei neutralem Zustande gelb, bei alkalischem brandgelb; erstere lässt beim Verdunsten im luftleeren Raume einen trocknen dunkeln Rückstand, der beim Zerreiben dunkelgelb erscheint, und an der Luft in mehreren Tagen blau wird. Die Auflösung bläut sich schnell an der Luft; nur dann langsam, wenn noch unveränderte reducirte Materie beigemischt ist; hier ist die Färbung zuerst blofs oberflächlich, und pflanzt sich nur in dem Verhältnisse nach unten zu fort, als der reducirende Stoff durch die Luft oxydirt wird. Eisenoxydsalze und Kupferoxydsalze bläuen die Flüssigkeit augenblicklich, sich in Oxydulsalze verwandelnd. — Die durch salzsaures Zinnoxydul reducirte Flüssigkeit setzt an der Luft ein weifses pulvriges Gemenge von Zinnoxyd und einem Zersetzungsproduct ab, das sich an der Luft blofs grün färbt. — Die indigblauschwefelsauren Salze entwickeln beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, Wasser, und zersetzen sich erst in starker Hitze unter Entwicklung von theils freiem, theils kohlensaurem und blausauren Ammoniak, einer Spur

flüchtigen Oels und später von kohlensaurem Gas, während Schwefelmetall bleibt.

Indigblauschwefelsaures Ammoniak. — Wird nach (VI, 428) dargestellt, BERZELIUS; oder durch Fällung der nicht zu verdünnten Indigtinctur mit Ammoniak oder einem Ammoniaksalze, CRUM. Zeigt ähnliche Verhältnisse, wie das Kalisalz. Schmilzt in der Hitze, bläht sich auf, wird in ziemlich starker Hitze nicht zersetzt, indem es zwar ein kohliges Ansehen erhält, sich aber in Wasser noch völlig mit blauer Farbe löst, und liefert bei stärkerem Erhitzen sublimirtes schwefligsaures Ammoniak. BERZELIUS. Löst sich in 40 bis 50 kaltem, in viel weniger heifsem Wasser, CRUM, daraus durch schwefelsaure Alkalien und einige andere Salze fällbar, doch weniger vollständig, als das Kalisalz; löst sich nicht in Weingeist. CRUM, BERZELIUS.

Indigblauschwefelsaures Kali. — *Präcipirter Indig, Indigcarmin, blauer Carmin, Indigo soluble.* — Die wässrige Indigblauschwefelsäure, mit überschüssigem kohlensauren Kali gesättigt, gesteht zu einer Gallerte. — 1. Man zieht die nach (VI, 428) erhaltene blaue Wolle statt mit kohlensaurem Ammoniak mit kohlensaurem Kali aus, dampft ab, zieht das indigblau-unterschwefelsaure Kali durch Weingeist aus, löst den Rückstand in Wasser, neutralisirt das etwa überschüssige kohlensaure Kali mit Essigsäure, dampft ab, und löst das essigsaure Kali in Weingeist, wo das indigblauschwefelsaure zurückbleibt. BERZELIUS. — 2. Man verdünnt die Lösung von 1 Th. Indig in 10 Th. englischem Vitriolöl nach 24 Stunden mit dem 10-fachen Volumen Wasser, neutralisirt sie etwa zu $^1/_4$ mit kohlensaurem Kali oder versetzt sie mit einem andern Kalisalze, nur nicht mit Salpeter, sammelt das gefällte indigblauschwefelsaure Kali auf dem Filter, wäscht es mit Wasser aus, welches $^1/_{100}$ essigsaures Kali hält, dann mit Weingeist, der jedoch das essigsaure Kali nicht völlig entzieht, und trocknet es, wobei es sehr zusammenschrumpft. CRUM, BERZELIUS.

3. DUMAS lässt 1 Th. aus der Küpe erhaltenes und nach VI, 411 gereinigtes Indigblau mit 15 Th. Vitriolöl in einer verschlossenen Flasche 3 Tage bei 50—60° stehen, verdünnt die Lösung mit Wasser und filtrirt, wobei keine Spur von Phönicinschwefelsäure zurückbleibt; das Filtrat wird mit essigsaurem Kali vermischt, von dem entstandenen Niederschlag die Flüssigkeit getrennt und abtropfen gelassen, wieder mit essigsaurem Kali angerührt, filtrirt und dies 1- oder 2-mal wiederholt bis alles schwefelsaure Kali ausgewaschen ist; zuletzt entfernt man das essigsaure Kali durch wiederholtes Auswaschen mit Weingeist und trocknet bei 100°. Die Ausbeute ist sehr gering.

Kupferfarbige Masse von blauem Pulver, bei durchfallendem Lichte blau. Zieht aus der Luft schnell Feuchtigkeit an (in 2 Stunden 10 Procent).

			Dumas.
16 C	96	38,53	38,37
N	14	5,62	5,60
4 H	4	1,60	2,07
KO,SO^3	87,2	34,99	34,32
SO^3	40	16,05	16,10
O	8	3,21	3,54
$C^{16}NH^4,KO^2,2SO^3$	249,2	100,00	100,00

Schmilzt nicht beim Erhitzen und entwickelt keine Purpurdämpfe, ist schwierig einzuäschern. Beim Erhitzen mit Kalkwasser bildet sich nach Berzelius bei abgehaltener Luft purpurinschwefelsaures Kali, bei Luftzutritt flavin-, fulvin- und rufinschwefelsaures Salz.

Löst sich in 140 Th. kaltem, in viel weniger kochendem Wasser, beim Erkalten sich zum Theil ausscheidend; die Lösung ist dunkelblau, nur in dünnen Schichten durchsichtig, Sonne und Kerzenlicht erscheinen durch sie scharlachroth. 1 Th. Salz färbt 500000 Th. Wasser blau. Wasser, welches 1 Proc. essigsaures Kali hält, löst das Salz nicht in der Kälte; das beim Erhitzen Gelöste scheidet sich beim Erkalten in schwärzlichen Flocken wieder aus. Von Vitriolöl wird es leicht gelöst, nicht von concentrirter Salzsäure, Crum; nicht von Weingeist von 0,84 spec. Gewicht. Berzelius.

Mischt man wässriges indigblauschwefelsaures Kali mit einem Baryt- oder Kalksalze und fügt kohlensaures oder phosphorsaures Natron hinzu, so fällt der kohlensaure und phosphorsaure Baryt und kohlensaure Kalk hellblau, der phosphorsaure Kalk mit schön blauer Farbe nieder. Wird die Lösung des Kalisalzes mit Bleizucker und Gerbsäurelösung versetzt, so reifst der Niederschlag von gerbsaurem Bleioxyd allen Farbstoff mit sich nieder. Berzelius.

Indigblauschwefelsaures Natron. — Durch Fällen der Indigtinctur mit reinem, kohlensaurem, schwefelsaurem, salzsaurem oder essigsaurem Natron und Auswaschen des Niederschlags mit Wasser, welches 2 Procent essigsaures Natron hält. Zeigt ähnliche Verhältnisse, wie das Kalisalz, wird jedoch aus seiner wässrigen Lösung durch andere Salze weniger vollständig gefällt; fällt aus der Auflösung in heifsem Wasser, welches ein Natronsalz gelöst hält, beim Erkalten gröfstentheils in schwärzlichen Körnern nieder. Crum.

Indigblauschwefelsaurer Baryt. — Fällt beim Vermischen des Kalisalzes mit salzsaurem Baryt in dunkelblauen Flocken nieder. Crum, Berzelius. Löst sich wenig mit bläulicher Farbe in kaltem Wasser, reichlicher mit dunkelblauer in heifsem. Wegen der besonders grofsen Verwandtschaft des Baryts zur Indigblauschwefelsäure bildet sich dieses Salz auch, wenn man indigblauunterschwefelsaures Kali erst mit Schwefelsäure, dann mit salzsaurem Baryt versetzt, nur dass ein Ueberschuss von schwefelsaurem Baryt nöthig ist, daher der letzte Niederschlag blasser blau erscheint; auch bereits gefällter schwefelsaurer Baryt bildet mit indigblauunterschwefelsaurem Kali etwas indigblauschwefelsaures Salz, sich blassblau färbend. Berzelius. Dumas versetzt die kochende wässrige Lösung des Kalisalzes mit überschüssigem Chlorbaryum, filtrirt heifs und wäscht mit kochendem Wasser; beim Erkalten krystallisirt das Salz. — Krystallisirt aus der heifsen wässrigen Lösung in grofsen dunkelblauen Schuppen. Löst sich wenig mit bläulicher Farbe in kaltem, reichlicher mit dunkelblauer in heifsem Wasser.

			Dumas.
16 C	69	34,46	35,7
N	14	5,03	
4 H	4	1,43	1,9
BaO,SO^3	116,6	41,86	41,4
SO^3	40	14,35	
O	8	2,87	
$C^{16}NH^4BaO^2,2SO^3$	278,6	100,00	

Beim Erhitzen mit Kalkwasser bildet sich viridinschwefelsaures Salz. Berzelius.

Indigblauschwefelsaurer Kalk. — Man verdünnt die Lösung des Indigs in Vitriolöl mit dem 50-fachen Maafse Wasser, neutralisirt sie durch Reiben mit gepulvertem Marmor, filtrirt, wäscht die anfangs hellblaue Gypsmasse auf dem Filter aus, bis sie roth ist, und versetzt die Lösung nach hinreichendem Abdampfen mit Weingeist, wo das Salz in blauen, beim Hindurchsehen rothen Flocken niederfällt, die man auf dem Filter mit Weingeist wäscht. — Nach dem Trocknen purpurfarbig. Löst sich leichter in Wasser, als Gyps; scheidet sich beim Abdampfen wieder in blauen Flocken ab, und trocknet zu einer dunkelblauen, ins Purpurfarbige spielenden Haut ein. Berzelius.

Indigblauschwefelsaure Bittererde. — Bleibt an der Luft trokken. Leicht in Wasser löslich, daraus nicht durch überschüssiges Bittersalz fällbar; nicht in Weingeist löslich. Berzelius.

Indigblauschwefelsaure Alaunerde. — a. *Neutral.* — Leicht in Wasser löslich, bei dessen Verdunsten sie wie die übrigen indigblauschwefelsauren Salze eintrocknet. — b. *Basisch.* — Man vermischt indigblauschwefelsaures Kali mit einem Alaunerdesalze und wenig Ammoniak. Dunkelblauer pulvriger Niederschlag, nach dem Trocknen schwarzblau. Tritt an überschüssiges Alkali alle Säure ab. Berzelius.

Indigblauschwefelsaures Bleioxyd. — a. *Neutral.* — Das Kalisalz erzeugt mit Bleizucker dunkelblaue, nach dem Trocknen schwarzblaue Flocken, wenig in Wasser löslich. — b. *Basisch.* — Mit Bleiessig liefert das Kalisalz hellblaue Flocken, die beim Trocknen dunkelblau werden. Berzelius.

Die Indigblauschwefelsäure löst sich in *Weingeist.*

Die Wolle färbt sich in wässriger Indigblauschwefelsäure; nicht in einem Salze dieser Säure, aufser beim Hinzufügen einer selbst schwachen Säure, wie der Essigsäure; kochendes Wasser und Weingeist entziehen der gefärbten Wolle nur wenig Farbe, Alkalien alle. Berzelius. — Die Indigtinctur wird durch Wollenzeug völlig entfärbt; Seidenzeug entzieht ihr nicht alle Farbe; Leinwand und Baumwolle nehmen sehr wenig auf. Die gefärbte Seide lässt sich nicht durch Wasser, aber durch Seife entfärben. Bergmann.

Auch Holzkohle, noch mehr Blutlaugenkohle, nimmt die Indigblauschwefelsäure aus der wässrigen Lösung auf, und tritt sie wieder an kohlensaures Alkali ab. Berzelius.

Anhang zur Indigblauschwefelsäure.

1. Indigblauunterschwefelsäure.

Berzelius. *Lehrb.* 3, 711.

Cörulinunterschwefelsäure. Acide hyposulfindigotique.

Darstellung. Man vermischt die nach (VI, 428) erhaltene Lösung des cörulinunterschwefelsauren Ammoniaks in Weingeist mit weingeistigem Bleizucker, bewirkt die vollständige Fällung durch wenig Ammoniak, wo noch basisches Salz niederfällt, und behandelt das gefällte indigblauunterschwefelsaure Bleioxyd wie das indigblauschwefelsaure Bleioxyd (VI, 428).

Eigenschaften. Erscheint nach dem Abdampfen an den Rändern völlig trocken, in der Mitte weich; schmeckt sauer, Berzelius; salzähnlich kühlend, nicht sauer, Joss.

Zeigt die Zersetzungen der Indigblauschwefelsäure.

Verbindungen — A. Wird an der Luft wenig feucht, löst sich leicht in Wasser.

B. Die *indigblauunterschwefelsauren Salze* zeigen die oben angeführten Verhältnisse der indigblauschwefelsauren, mit der Ausnahme, dass sie schon bei gelindem Erhitzen schwefligsaures Gas entwickeln, wobei noch das Indigblau unzerstört bleibt, worauf bei stärkerem Erhitzen schwefligsaures Ammoniak sublimirt, während Schwefelmetall bleibt.

Indigblauunterschwefelsaure Alkalien. — Man zieht die blaue Wolle mit einem wässrigen kohlensauren Alkali in möglichst genau entsprechender Menge aus, dampft ab, zieht den Rückstand mit Weingeist aus, und dampft diesen ab. — Der Rückstand gleicht den entsprechenden indigblauschwefelsauren Salzen. Leicht in Wasser löslich, daraus höchst wenig durch schwefelsaure und andere Salze fällbar; auch in Weingeist von 0,84 spec. Gewicht löslich. — Unreiner erhält man diese Salze durch Versetzen des in rauchendem Vitriolöl gelösten Indigs, nach der Verdünnung mit Wasser, mit kohlensaurem Alkali, wodurch das indigblauschwefelsaure Salz gefällt wird.

Indigblauunterschwefelsaurer Baryt. — Man fällt eine gesättigte Lösung des Kalisalzes durch überschüssigen salzsauren Baryt. Dunkelblaue Flocken, leicht in Wasser löslich, nach dessen Verdunsten ein kupferglänzender Ueberzug bleibt.

Indigblauunterschwefelsaurer Kalk. — a. *Neutral.* — Man dampft die bei der Fällung des indigblauschwefelsauren Kalkes mit Weingeist erhaltene blaue Flüssigkeit zur Trockne ab. Der Rückstand ist besonders schön kupferglänzend, und löst sich leicht in Wasser und Weingeist. — b. *Sauer.* — Man zersetzt indigblauunterschwefelsauren Bleioxyd-Kalk, durch Fällung des weingeistigen Kalksalzes mit weingeistigem Bleizucker erhalten, nach der Vertheilung in Wasser durch Hydrothion. Das Filtrat röthet schwach Lackmus und schmeckt nicht sauer.

Indigblauunterschwefelsaure Bittererde. — An der Luft nicht feucht werdend; leicht in Wasser und Weingeist löslich, aus ersterer Lösung nicht durch Bittersalz fällbar.

Indigblauunterschwefelsaure Alaunerde. — Verhält sich ganz wie die indigblauschwefelsaure.

Indigblauunterschwefelsaures Bleioxyd. — a. *Neutral.* — Man fällt das weingeistige Ammoniaksalz durch weingeistigen Bleizucker. Auch kann man die Indigtinctur mit kohlensaurem Bleioxyd sättigen, filtriren, so lange aussüfsen, als das Wasser blau durchgeht, und diese Flüssigkeit abdampfen; doch bleibt etwas indigblauschwefelsaures Bleioxyd beigemischt. Blaues Pulver von zusammenziehendem, nicht süfsen Geschmacke. Langsam, aber vollständig in Wasser löslich. — b. *Basisch.* — Man fällt das Ammoniaksalz durch Bleiessig.

C. Gegen Weingeist, Wolle und Kohle verhält sich die Indigblauunterschwefelsäure wie die Indigblauschwefelsäure. Berzelius. Wolle nimmt viel weniger Indigblauunterschwefelsäure auf als Indigblauschwefelsäure, so dass die Wolle schwächer aber feuriger gefärbt wird. Joss.

2. Viridinschwefelsäure.

BERZELIUS. 4. Aufl. 7, 226.

Ist das erste Zersetzungsproduct bei der Einwirkung der Alkalien auf Indigblauschwefelsäure.

1. Man fügt zu der Lösung eines indigblauunterschwefelsauren Alkali's in Weingeist Kalihydrat in kleinen Antheilen, bis sie grün wird, wäscht den grünen Niederschlag auf dem Filter mit wenig Weingeist aus, zersetzt ihn durch wässrige Kleesäure, filtrirt, befreit das Filtrat durch Reiben mit wenig kohlensaurem Kalk von der überschüssigen Kleesäure, filtrirt und dampft ab.

2. Verdunstet man eine Auflösung von indigblauunterschwefelsaurer Baryterde im Wasserbade zur Trockne, so wird sie grün und wird durch Bleiessig, nicht durch Bleizucker, gefällt; wird der graugrüne Niederschlag durch Hydrothion zersetzt und die grüne Flüssigkeit zur Trockne verdampft, so erhält man die Viridinschwefelsäure als trockne, harte, gummiähnliche Masse, die stark sauer reagirt.

Ihre Lösungen färben sich mit Kalkwasser an der Luft gelb.

Sie löst sich leicht in Wasser, langsam aber vollständig in starkem Weingeist; ihre Lösungen sind bei auffallendem Lichte dunkelgrün, bei durchfallendem dunkelroth. Das Bleisalz ist in Wasser etwas mit grünlicher Farbe löslich.

3. Indiggrün.

BERZELIUS. *Lehrb.* 1828, 3, 723.

Man fügt zu der Lösung eines indigblauunterschwefelsauren Alkali's in Weingeist Kalihydrat in kleinen Antheilen, bis sie grün wird, wäscht den grünen Niederschlag auf dem Filter mit wenig Weingeist aus, zersetzt ihn durch wässrige Kleesäure, filtrirt, befreit das Filtrat durch Reiben mit wenig kohlensaurem Kalk von der überschüssigen Kleesäure, filtrirt und dampft ab.

Grüner fester Rückstand.

Löst sich leicht mit grüner Farbe in Wasser; die Lösung färbt sich mit Kalkwasser an der Luft gelb, gibt mit Bleizucker einen grünen Niederschlag, und fällt nicht Sublimat und Galläpfelaufguss. BERZELIUS.

4. Purpurinschwefelsäure.

BERZELIUS. *Lehrb.* 4. Aufl. 7. 227.

Bildet sich beim Einwirken von Alkalien auf Viridinschwefelsäure.

Man löst 1 Th. indigblauschwefelsaures Kali in 50 Th. Kalkwasser und erhitzt in einem bedeckten Gefäfse bis die allmälig purpurroth gewordene Flüssigkeit beim Erkalten nicht wieder grün wird. Nach dem Erkalten im bedeckten Gefäfse wird der überschüssige Kalk durch Kohlensäure gefällt, das Filtrat zur Trockne verdampft und mit Weingeist behandelt, welcher etwas Flavinschwefelsäure auszieht, der Rückstand in Wasser gelöst, die purpurrothe Lösung mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag in Wasser vertheilt, durch Hydrothion zersetzt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne verdunstet.

Braune, harte, unkrystallische Masse. — Löst sich in Wasser mit dunkelpurpurrother Farbe. Das Kalisalz löst sich in Wasser mit dunkelpurpurrother Farbe, wie die des übermangansauren Kali. — Der durch Bleizucker aus der wässrigen Säure gefällte Niederschlag ist in Wasser etwas mit röthlicher Farbe löslich, in Weingeist unlöslich; mit überschüssigem Bleioxyd bildet sich ein in Wasser unlösliches, blassrothes Salz.

5. Flavinschwefelsäure.

Berzelius. *Lehrb.* 4. Aufl. 7, 228.

Bildet sich beim Erhitzen von viridinschwefelsaurem Kali mit Kalkwasser bei Luftzutritt.

Man erhitzt indigblauschwefelsaures Kali mit Kalkwasser in einem offenen Gefäfse bis die Flüssigkeit rein roth geworden ist (bei längerer Einwirkung wird sie gelb; bei beschränktem Luftzutritt lässt sich der richtige Zeitpunkt treffen), leitet Kohlensäure hindurch, verdampft das Filtrat zur Trockne, zieht den grünlich braungelben Rückstand mit Weingeist aus, fällt die gelbe Lösung mit Bleizucker, zersetzt den im Wasser vertheilten citronengelben Niederschlag durch Hydrothion und lässt die vom Schwefelblei filtrirte Flüssigkeit verdunsten.

Gelbe Dendriten; schmeckt und reagirt stark sauer.

Löst sich in Wasser und Weingeist; die Lösung gibt mit Bleizucker einen in Wasser unlöslichen citronengelben Niederschlag.

6. und 7. Fulvin- und Rufinschwefelsäure.

Berzelius. *Lehrb.* 4. Aufl. 7, 229.

Entstehen zugleich mit Flavinschwefelsäure.

Man löst den Rückstand, aus welchem durch Weingeist die Flavinschwefelsäure ausgezogen ist, in Wasser, fällt die schön rothe Lösung mit Bleiessig, zersetzt den in Wasser vertheilten blassrothen Niederschlag durch Hydrothion, filtrirt vom Schwefelblei und verdampft das Filtrat zur Trockne. Aus dem Rückstand zieht wasserfreier Weingeist die *Fulvinschwefelsäure* aus, die beim Verdunsten als dunkelgelbe, durchscheinende, extractähnliche Masse zurückbleibt und ein in Wasser und Weingeist leicht lösliches Bleisalz bildet; der in Weingeist unlösliche Theil ist *Rufinschwefelsäure.* Diese löst sich in Wasser mit schön rother Farbe und bildet nach dem Verdunsten des Wassers eine undurchsichtige, dunkelrothe, unkrystallische Masse, schmeckt sauer und röthet stark Lackmus. Ihr Bleisalz ist in Wasser und Weingeist leicht löslich.

8. Indiggelb.

Berzelius. *Lehrb.* 1828, 3, 724.

Entsteht beim Erhitzen von indigblauunterschwefelsaurem Kali mit Kalkwasser bei Luftzutritt.

Man löst den indigblauunterschwefelsauren Kalk in Kalkwasser, dampft ab bis die Flüssigkeit gelb geworden ist, fügt etwas überschüssige Kleesäure hinzu, nimmt diesen Ueberschuss durch kohlensauren Kalk hinweg, versetzt das nicht ganz bis zur Trockne abgedampfte Filtrat mit Weingeist, welcher unterschwefelsauren Kalk nebst etwas Indiggelb als eine braune zähe Masse fällt, und erhält durch Abdampfen der weingeistigen Flüssigkeit das Indiggelb mit wenig unterschwefelsaurem Kalk verunreinigt.

Gelb, durscheinend, weder sauer noch alkalisch reagirend.

Schwillt beim Erhitzen mit thierisch brenzlichem Geruche auf, und verwandelt sich langsam, unter Zurücklassung von etwas Gyps, in verbrennende Kohle.

Löst sich in Wasser und Weingeist mit rein gelber Farbe. Die wässrige Lösung wird unvollkommen durch Bleizucker, vollständig mit hellgelber Farbe durch Bleiessig gefällt; nicht durch schwefelsaures Eisenoxyd, Kupfervitriol, Sublimat und Galläpfelaufguss.

Sauerstoffbromstickstoffkern $C^{16}NBrH^4O^2$.

Bromisatin.

$$C^{16}NBrH^4O^4 = C^{16}NBrH^4O^2,O^2.$$

Erdmann (1840). *J. pr. Chem.* 19, 358. — *Pharm. Centr.* 1840, 307.
Hofmann. *Ann. Pharm.* 53, 40. — *Pharm. Centr.* 1845, 294.

Bromisatinase.

Bildung (VI. 413 u. 422.)

Darstellung. 1. Man behandelt frisches Indigblau mit Brom und kocht die gelbe Masse mit Wasser aus; das Filtrat setzt beim Erkalten geringe Mengen von Bromisatin ab, das durch Krystallisiren aus Weingeist gereinigt wird. Erdmann. — 2. Man schüttelt in Wasser suspendirtes gepulvertes Isatin so lange im Sonnenlichte mit allmälig zugesetztem Brom bis sich die Flüssigkeit bei neuem Zusatz von Brom nach dem Umschütteln nicht mehr entfärbt, kocht die Verbindung mit schwachem Weingeist aus, befreit sie durch Waschen mit Wasser von allem Hydrobrom und krystallisirt aus kochendem Weingeist um. Hofmann.

Eigenschaften. Kleine, dem Chlorisatin ähnliche Krystalle. Erdmann. Glänzende Säulen. Hofmann.

			Hofmann.	Erdmann.
16 C	96	42,43	42,48	42 bis 44,1
N	14	6,20		
Br	80	35,41		
4 H	4	1,78	2,11	
4 O	32	14,18		
$C^{16}NBrH^4O^4$	226	100,00		

Gibt mit kalter Kalilauge bromisatinsaures Kali. Erdmann. Verhält sich beim Destilliren mit Kalihydrat ähnlich wie Chlorisatin und liefert Bromanilin.

Bromisatinsäure.

$$C^{16}NBrH^6O^6 = C^{16}NBrH^6O^2,O^4.$$

Bildet sich beim Einwirken wässriger Alkalien auf Bromisatin. Erdmann. Laurent.

Sauerstoffbromstickstoffkern $C^{16}NBr^2H^3O^2$.

Bibromisatin.

$$C^{16}NBr^2H^3O^4 = C^{16}NBr^2H^3O^2,O^2.$$

Erdmann (1840). *J. pr. Chem.* 19. 360; 24, 8. — *Pharm. Centr.* 1840, 308; 1841, 706.
Laurent. *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 380. — *Rev. scient.* 10, 302; 18, 458. — *Pharm. Centr.* 1842, 248.
Hofmann. *Ann. Pharm.* 53, 47. — *Pharm. Centr.* 1845, 294. — *J. pr. Chem.* 35, 109.

Bromisatinése.

Bildung (VI, 413 u. 422.)

Darstellung. 1. Die weingeistige Mutterlauge von der Krystallisation des Bromisatins hält reichliche Mengen von Bibromisatin. ERDMANN. — 2. Man behandelt Isatin mit Brom so lange sich noch Hydrobromdämpfe entwickeln und krystallisirt aus kochendem Weingeist. LAURENT. — 3. Man übergiefst Bromisatin mit Brom und digerirt längere Zeit im Sonnenlichte. HOFMANN.

Eigenschaften. Schön pomeranzenrothe gerade 4-seitige Säulen. LAURENT. Gleicht ganz dem Bichlorisatin. ERDMANN.

			ERDMANN.	LAURENT.	HOFMANN.
16 C	96	31,47	31,80	31,77	31,62
N	14	4,59	4,85		
2 Br	160	52,46			
3 H	3	0,94	1,12	1,16	1,28
4 O	32	10,54			
$C^{16}NBr^2H^3O^4$	305	100,00			

Bildet beim Kochen mit Kalilauge bibromisatinsaures Kali, ERDMANN; beim Schmelzen mit Kalihydrat Bibromanilin. HOFMANN. Gibt mit weingeistigem Ammoniak Bibrominisatin. LAURENT.

Bibromisatinkali. Bibromisatin löst sich in kalter Kalilauge mit rother Farbe, die Lösung entfärbt sich nach einiger Zeit, sogleich beim Erwärmen. ERDMANN.

Erwärmt man gelinde Bibromisatin mit Weingeist und giefst heifses weingeistiges Kali zu, so entsteht ein Niederschlag, welcher aus schwarzen Krystallschuppen besteht, die bei durchfallendem Licht blau sind. LAURENT.

Kocht man Bibromisatin mit Weingeist und fügt Ammoniak und salpetersaures Silberoxyd hinzu, so entsteht ein gelber Niederschlag, der violett wird. LAURENT.

Das Bibromisatin löst sich leicht in Weingeist.

Bibromisatinsäure. *)

$$C^{16}NBr^2H^5O^6 = C^{16}NBr^2H^5O^2,O^4.$$

ERDMANN (1839). *J. pr. Chem.* 19, 360. — *Pharm. Centr.* 1840, 308.

Bildung s. oben.

Darstellung. Die concentrirte wässrige Lösung des Kalisalzes scheidet auf Zusatz von Salzsäure die Säure als gelbes in Wasser lösliches Pulver aus, welches sich beim Trocknen im Vacuum über Vitriolöl schon in der Kälte in Bibromisatin verwandelt.

Die *bibromisatinsauren Salze* sind $C^{16}NBr^2H^4MO^6$.

Die durch Zersetzung von bibromisatinsaurem Kali mit schwefelsaurem Ammoniak erhaltene Lösung von bibromisatinsaurem Ammoniak gibt beim Eindampfen bibromisaminsaures Ammoniak. LAURENT.

Bibromisatinsaures Kali erhält man aus der farblos gewordenen Lösung von Bibromisatin in Kalilauge leicht in strohgelben glänzenden Nadeln, die bei 155° im Vacuum 4,64 Proc. Wasser verlieren (2 At.)

*) Vergl. VI, 424.

		bei 100°	Erdmann.
KO	47,2	13,07	13,17
16 C	96	26,58	27,35
N	14	3,88	
2 Br	160	44,29	43,79
4 H	4	1,11	1,50
5 O	40	11,07	
$C^{16}NBr^2H^4KO^6$	361,2	100,00	

Löst sich in Wasser und Weingeist weniger leicht, als das bichlorisatinsaure Salz.

Bibromisatinsaures Kali gibt mit Chlor*baryum* und *-calcium* einen hellgelben Niederschlag, der sich in kochendem Wasser löst und beim Erkalten daraus krystallisirt.

Bibromisatinsaures Bleioxyd. Das Kalisalz fällt aus Bleizuckerlösung hellgelbe Flocken, die sich in kochendem Wasser lösen und daraus in rothgelben Körnern krystallisiren.

Bibromisatinsaures Kupferoxyd. Das Kalisalz gibt mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen gallertartigen Niederschlag, der sich in wenigen Augenblicken grüngelb färbt und flockig, nach längerem Stehen blutroth und körnig wird. Bringt man den gelbgrünen Niederschlag schnell aufs Filter, wäscht und presst ihn zwischen Papier, so bleibt er unverändert; beim Trocknen im Vacuum wird er roth.

Bibromisatinsaures Silberoxyd. Das Kalisalz gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben körnigen Niederschlag, der sich in kochendem Wasser löst und beim Erkalten krystallisirt.

Bibromisatinschweflige Säure.

$$C^{16}NBr^2H^5S^2O^{10} = C^{16}NBr^2H^5,O^6,2SO^2.$$

Laurent. *Rev. scient.* 10, 295. — *J. pr. Chem.* 28, 336.

Das Kalisalz scheidet sich beim Leiten von schwefliger Säure durch bibromisatinsaures Kali als gelber sehr schwer in Wasser löslicher Niederschlag aus. Entwickelt mit Säuren schweflige Säure und scheidet Bibromisatin ab. Hält getrocknet 10,0 Proc. Kali.

Sauerstoffchlorstickstoffkern $C^{16}NClH^4O$.

Chlorisatin.

$$C^{16}NClH^4O^4 — C^{16}NClH^4O^2,O^2.$$

Erdmann (1840). *Ann. Pharm.* 23, 129. — *J. pr. Chem.* 19, 317; 22, 270; 24, 5. — *Pharm. Centr.* 1840, 112, 296; 1841, 214, 706.
G. Rose. *J. pr. Chem.* 22, 299.
Laurent. *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 378. — *Rev. scient.* 9, 31; 10, 301; 18, 458; 19, 162. — *J. pr. Chem.* 35, 108. — *Pharm. Centr.* 1842, 247.
Hofmann. *Ann. Pharm.* 53, 12. — *Pharm. Centr.* 1845, 274.

Chlorisatinase.

Bildung. Beim Einwirken von Chlor auf Indigblau. Erdmann, (VI, 413), oder auf Isatin. Laurent, Hofmann, (VI, 422).

Darstellung. 1. Das durch Behandeln von Indigblau mit Chlor erhaltene pulverige rothgelbe Gemisch von Chlorisatin und Bichlorisatin wird in kochendem Weingeist gelöst; beim Erkalten scheiden sich vorzüglich Krystalle von Chlorisatin aus, die durch Umkrystallisiren von Bichlorisatin gereinigt werden. Ist oft noch braun gefärbt von anhängendem Harz, weshalb die Bildung von grofsen Krystallen durch Umrühren verhindert werden mufs. [Wo bleibt das Harz? Gm.] Erdmann. — 2. Man leitet Chlor durch in gelinde erwärmtem Wasser vertheiltes Isatin bis die Farbe des Pulvers rein pomeranzengelb geworden ist, Laurent; man beschleunigt die Bildung des Chlorisatins sehr, wenn man die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und das Chlor im Sonnenlichte hindurch leitet. Hofmann. — 3. Man zersetzt chlorisatinsaures Kali durch Salzsäure. Erdmann.

Eigenschaften. Pomeranzengelbe, durchsichtige, 4-seitige Säulen oder Blättchen, Erdmann; kleine, haarförmige, orangenrothe Krystalle mit sehr glänzenden Flächen. Fig. 65, u : u' = 131°; u' : t 140°30'; i : i = 134°12', G. Rose; u : u' = 131° — 132°, Laurent. Also isomorph mit Isatin. Geruchlos, von bitterm Geschmack, der Staub reizt zum Niesen. Die Auflösungen ertheilen der Haut einen unangenehmen Geruch. Verliert bei 100° kein Wasser, bei stärkerem Erhitzen sublimirt ein Theil unzersetzt in durchsichtigen pomeranzenfarbigen Nadeln. Erdmann.

			Erdmann.	Laurent.
16 C	96	52,92	53,30	53,11
N	14	7,72	8,05	
Cl	35,4	19,51		
4 H	4	2,21	2,32	2,35
4 O	32	17,64		
$C^{16}NClH^4O^4$	181,4	100,00		

Zersetzungen. 1. Schwärzt sich bei stärkerer Hitze, schmilzt und zersetzt sich unter starkem Aufblähen und Entwicklung gelber Dämpfe von ähnlichem Geruch wie erhitzter Indig. Brennt an der Luft mit leuchtender Flamme und lässt schwer entzündliche Kohle, welche in der Weingeistflamme verbrennt, sie grünlich färbend. Erdmann. — 2. Wird durch *Chlor* bei Gegenwart von Wasser nicht verändert. Leitet man durch die heifse Lösung in 80-procentigen Weingeist Chlorgas, bis nur noch Zersetzungsproducte des Weingeistes entstehen, so scheidet sich auf dem Boden des Gefäfses eine braungelbe, zähe, ölige Masse ab, welche glänzende Blättchen von Chloranil enthält; Wasser zieht daraus Salmiak aus, Weingeist löst leichte Salznaphta, Quintichlorcarbolsäure und eine harzähnliche Masse auf, die sich in gröfster Menge bildet; die über der zähen Masse befindliche gelbliche Flüssigkeit hält die Producte der Einwirkung von Chlor auf Weingeist und lässt beim Destilliren einen Rückstand, welcher mit der zähen Masse übereinstimmt, nur kein Chloranil hält. Erdmann. Hofmann. *Brom* wirkt auf Chlorisatin nicht ein. Hofmann.

3. *Salpetersäure* löst in der Wärme Chlorisatin unter lebhafter Entwicklung von salpetrigen Dämpfen zur gelben Flüssigkeit, aus welchem Wasser ein weifses Pulver fällt, das beim Erwärmen zusammenbackt; nach längerer Einwirkung scheiden sich Krystalle von

Oxalsäure und warzige Körner einer stickstoffhaltigen Säure aus, die beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in durchsichtigen Krystallen anschiefst, die sich in Kali mit brauner Farbe lösen. ERDMANN. Löst man Chlorisatin in Salpetersäure und fügt einige Tropfen Salzsäure hinzu, so entsteht eine heftige Reaction, indem eine tiefer eingreifende Zersetzung stattfindet, ohne dass sich Bibromisatin bildet. HOFMANN. — 4. Chlorisatin löst sich in Vitriolöl mit dunkelbrauner Farbe, durch Wasser, wie es scheint, unzersetzt fällbar. — 5. Gibt mit *Ammoniak* Chlorimesatin und Chlorimasatin. — 6. *Hydrothion* bildet in der weingeistigen Lösung von Chlorisatin einen weifsen Niederschlag von Sulfochlorisatin (Chlorquadrisulfisathyd, GERHARDT); mit Hydrothionammoniak bildet sich Chlorisathyd. ERDMANN. Im wässrigen Einfachschwefelkalium löst sich Chlorisatin mit dunkelrother Farbe zur fast undurchsichtigen Flüssigkeit; beim Erhitzen wird diese gelb und es scheiden sich röthlichgraue schwefelhaltige Flocken aus. Wird das Filtrat, nachdem alles Schwefelkalium durch Stehen an der Luft oxydirt ist, eingedampft, so zieht Weingeist aus dem Rückstand schwefelfreies chlorisatinsaures Kali aus. ERDMANN. — 7. *Kalilauge* löst Chlorisatin mit tiefrother Farbe, die in der Kälte allmälig, beim Kochen sogleich hellgelb wird, indem sich chlorisatinsaures Kali bildet, ERDMANN, LAURENT. Beim Destilliren von Chlorisatin mit Kalihydrat entweicht Wasserstoff und Chloranilin ($C^{16}NClH^4O^4 + 4KO,HO = C^{12}NClH^6 + 2H + 4KO,CO^2$); wenn der Rückstand beinahe fest geworden ist, so entwickelt sich neben Wasserstoffgas auch Ammoniak, am obern Theil der Retorte bildet sich ein blaues Sublimat, die übergehenden Tropfen werden braun und erstarren nicht mehr beim Erkalten. Wird Chlorisatin innig mit *Aetzkalk* gemischt, und vorsichtig erhitzt, so wird es vollständig in Chloranilin verwandelt. HOFMANN.

Verbindungen. Löst sich nur wenig in kaltem Wasser, in 1000 Th. Wasser von 0°, in mehr als 200 Th. kochendem. ERDMANN.

Das Chlorisatin bildet wie das Isatin Verbindungen mit basischen Oxyden, *Isatites.*

Chlorisatinkalium. Freie Chlorisatinlösung wird beim Vermischen mit Kalilauge tief roth; die Farbe vergeht bald wieder, indem sich chlorisatinsaures Kali bildet. Festes Chlorisatin mit Kalilauge übergossen färbt sich fast schwarz, löst sich aber allmälig mit goldgelber Farbe. ERDMANN.

Chlorisatinsilber. Salpetersaures Silberoxyd gibt mit weingeistigem Isatin, das nur wenig Ammoniak hält, einen veilchenfarbigen gallertartigen Niederschlag, welcher kein Ammoniak hält. LAURENT.

Chlorisatinsilberammonium. Man giefst eine ammoniakalische Silberlösung in eine mit Ammoniak versetzte weingeistige Chlorisatinlösung; es entsteht ein weinhefefarbiger Niederschlag, der aus mikroskopischen Blättchen besteht. Liefert mit Chlorplatin soviel Platinsalmiak als 1 At. Ammoniak entspricht. LAURENT.

			LAURENT.
$C^{16}NClH^2(NH^4)O^4$	197,4	64,91	
Ag	108	35,09	35,00
$C^{16}NClH^2(NH^4)AgO^4$	305,4	100,00	

Das Chlorisatin löst sich bei 14° in 220 Th. Weingeist von 0,830 spec. Gewicht, leichter in kochendem. ERDMANN.

Chlorisatinsäure.

$$C^{16}NClH^{6}O^{6} = C^{16}NClH^{6}O^{2},O^{4}.$$

ERDMANN (1839). *Ann. Pharm.* 33, 129. — *J. pr. Chem.* 19, 337; 24, 5. — *Pharm. Centr.* 1840, 113, 296; 1841, 706.
LAURENT. *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 378.

Acide chlorisatinasique.

Bildung VI, 422.

Die Chlorisatinsäure ist nicht für sich bekannt.

Die chlorisatinsauren Salze, *Chlorisatates*, sind $C^{16}NClH^{5}MO^{6}$. Die durch Zersetzung von chlorisatinsaurem Kali mit schwefelsaurem Ammoniak erhaltene Lösung von chlorisatinsaurem Ammoniak gibt beim Eindampfen chlorisaminsaures Ammoniak.

Chlorisatinsaures Kali scheidet sich beim Erkalten der nicht zu verdünnten Lösung von Chlorisatin in kochender Kalilauge in Krystallen aus, diese werden zwischen Papier ausgepresst, der Luft dargeboten, damit sich das überschüssige Kali mit Kohlensäure sättigt und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Wird das Chlorisatin durch Bichlorisatin und Harz verunreinigt, so bleiben diese in der Mutterlauge zurück.

Glänzende, durchsichtige, hellgelbe Schuppen oder flache 4seitige Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Schmeckt intensiv bitter. Verliert bei 160° kein Wasser.

			ERDMANN.
KO	47,2	19,87	21,08
16 C	96	40,40	41,86
N	14	5,89	
Cl	35,4	14,90	
5 H	5	2,10	2,30
5 O	40	16,84	
$C^{16}NClH^{5}KO^{6}$	237,6	100,00	

Zersetzt sich beim Erhitzen mit einiger Heftigkeit und lässt schlackig aufgetriebenes mit Kohle gemengtes Chlorkalium. — Die wässrige Lösung gibt mit Salzsäure einen gelben Niederschlag, der sich sogleich wieder mit pomeranzengelber Farbe löst; die Lösung trübt sich und scheidet Schuppen von Chlorisatin aus. — Löst sich leicht in Wasser; in Weingeist um so weniger, je stärker er ist; in kochendem reichlicher als in kaltem.

Chlorisatinsaurer Baryt. Das warme wässrige Kalisalz mit Chlorbaryum gemischt, liefert nach dem Erkalten bald blassgelbe büschelförmig-vereinigte Nadeln, bald tiefgoldgelbe glänzende Blätter, oft beide Formen zugleich; sie lassen sich durch Auflösen und Krystallisiren in einander überführen. Die hellgelben Nadeln verlieren bei 160° 1 At. Wasser, das goldgelbe Salz 3 At. Eine Auflösung von Chlorisatin in kochendem Barytwasser scheidet beim Erkalten blumenkohlartig-zusammengewachsene Körner aus. ERDMANN.

	bei 100°		ERDMANN.
BaO	76,6	28,69	28,82
16 C	96	35,95	36,21
N	14	5,24	
Cl	35,4	13,26	13,86
5 H	5	1,88	2,06
5 O	40	14,98	
$C^{16}NClH^5BaO^6$	267	100,00	

	Hellgelbe Nadeln.		ERDMANN.
$C^{16}NClH^5BaO^6$	267	96,73	
HO	9	3,27	3,18
$C^{16}NClH^5BaO^6 + Aq.$	276	100,00	

	Goldgelbe Blätter.		ERDMANN.
$C^{16}NClH^5BaO^6$	267	90,87	
3 HO	27	9,13	10,45
$C^{16}NClH^5BaO^6 + 3Aq.$	294	100,00	

Mit *Chlorcalcium* liefert das chlorisatinsaure Kali ein gelbes krystallisches Salz.

Das Kalisalz fällt nicht *Bittersalz*, Alaun und Eisenvitriollösungen; es gibt mit salpetersaurem Wismuthoxyd pomeranzengelbe Flocken, mit Zinkvitriol und Chlorcadmium gelbe Niederschläge.

Chlorisatinsaures Bleioxyd. Das Kalisalz gibt mit Bleizucker oder salpetersaurem Bleioxyd einen glänzenden, gelben, gallertartigen Niederschlag, der in einigen Minuten, schneller beim Schütteln scharlachroth und krystallisch wird. Unter dem Mikroskop sieht man, wie das gelbe amorphe Pulver sich in rothe Dendriten oder gröfsere Krystallkörner verwandelt. Der rothe Niederschlag löst sich in siedendem Wasser; beim Erkalten scheiden sich rothe Krystallkörner aus. Verliert bei 160° 5,7 Proc. Wasser (2 At.) und wird schmutzig ziegelroth.

			ERDMANN.
PbO	111,8	34,92	37,11
16 C	96	30,00	31,26
N	14	4,36	4,26
Cl	35,4	11,05	
7 H	7	2,18	2,32
7 O	56	17,49	
$C^{16}NClH^5PbO^6 + 2Aq.$	320,2	100,00	

Das Kalisalz gibt mit schwefelsaurem *Eisenoxyd*kali einen rothbraunen, mit salzsaurem oder schwefelsaurem *Nickeloxydul* nach einiger Zeit einen krystallischen gelben Niederschlag. Mit schwefelsaurem oder salpetersaurem *Kupferoxyd* entsteht anfangs ein voluminoser gelbrother Niederschlag, der aber plötzlich blutroth wird und sich als schweres Krystallpulver niedersetzt; bei Anwendung von essigsaurem Kupferoxyd geschieht diese Umwandlung sehr langsam. Mit sehr verdünntem Kalisalz gibt essigsaures Kupferoxyd gar keinen Niederschlag, erwärmt man dann, so scheiden sich braune Flocken aus, die erst bei längerem Stehen roth und körnig werden. Mit salpetersaurem *Quecksilberoxydul* gibt das Kalisalz einen hellgelben Niederschlag, mit salpeter-

saurem *Quecksilberoxyd* einen dunkelgelben Niederschlag, mit Sublimat erst nach längerer Zeit eine schwache krystallische Fällung.

Chlorisatinsaures Silberoxyd. Das Kalisalz gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen blassgelben Niederschlag, der sich in kochendem Wasser löst und beim Erkalten in gelblichen, büschelartig-vereinigten Nadeln oder dentritischen Verästelungen anschiefst.

			Erdmann.	Laurent.
AgO	116	37,87	38,48	37,54
16 C	96	31,33	32,35	
N	14	4,57		
Cl	35,4	11,55		
5 H	5	1,63	1,76	
5 O	40	13,08		
$C^{16}NClH^5AgO^6$	306,4	100,00		

Chlorisatinschweflige Säure.

$$C^{16}NClH^6S^2O^{10} = C^{16}NClH^6O^6,2SO^2.$$

Laurent (1842). *Compt. rend.* 14, 490. — *J. pr. Chem.* 26, 123. — *Rev. scient.* 10, 294. — *J. pr. Chem.* 28, 348.

Nicht für sich bekannt.

Chlorisatinschwefligsaures Kali erhält man durch Leiten von schwefliger Säure in wässriges chlorisatinsaures Kali und Abdampfen der Lösung als strohgelbes schuppig-faseriges Salz, das sich in kaltem Wasser wenig löst.

			Laurent.
KO	47,2	15,65	16
$C^{16}NClH^5O^5$	190,4	63,13	
$2SO^2$	64	21,22	22
$C^{16}NClH^5KO^6,2SO^2$	301,6	100,00	

Liefert mit Chlor Schwefelsäure.

Gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, der wohl ein Gemenge von schwefligsaurem Silberoxyd und Chlorisatin ist. Ammoniakalisches salpetersaures Silberoxyd gibt einen karminrothen Niederschlag.

Sauerstoffchlorstickstoffkern $C^{16}NCl^2H^3O^2$.

Bichlorisatin.

$$C^{16}NCl^2H^3O^4 = C^{16}NCl^2H^3O^2,O^2.$$

Erdmann (1840). *Ann. Pharm.* 23, 129. — *J. pr. Chem.* 19, 346; 22, 270; 24, 7. — *Pharm. Centr.* 1840, 113, 296; 1841, 214, 706.

Laurent. *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 380. — *Rev. scient.* 18, 458. — *J. pr. Chem.* 35, 109. — *Pharm. Centr.* 1842, 247.

Bildung. Beim Einwirken von Chlorgas auf Indigblau (VI, 413).

Darstellung. Von der bei der Darstellung des Chlorisatins erhaltenen weingeistigen Mutterlauge, aus welcher das Chlorisatin aus-

krystallisirt ist (VI, 441), wird der Weingeist abdestillirt, wobei sich zuerst ein Gemenge von Chlorisatin, später immer reineres Bichlorisatin abscheidet, das durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt oder in bichlorisatinsaures Kali verwandelt und aus diesem abgeschieden wird.

Eigenschaften. Krystallisirt aus Weingeist in kleinen morgenrothen Nadeln oder Blättchen, bisweilen in 4-seitigen Säulen, bildet beim Erkalten der weingeistigen Lösung ein gelbrothes körniges Pulver. Ist von Chlorisatin nur durch die gröfsere Löslichkeit in Weingeist und durch das Verhalten des daraus dargestellten bichlorisatinsauren Bleioxyds zu unterscheiden. Sublimirt beim Erhitzen im Glasrohre zum Theil unzersetzt. Verliert bei 160° kein Wasser.

			ERDMANN.	LAURENT.
16 C	96	44,49	44,66	45,59
N	14	6,49	6,89	
2 Cl	70,8	32,80		
3 H	3	1,39	1,57	1,55
4 O	32	14,83		
$C^{16}NCl^2H^3O^4$	215,8	100,00		

Das von LAURENT analysirte Bichlorisatin hielt noch Chlorisatin.

Zersetzungen. 1. Beim *Erhitzen* im Glasrohre schmilzt der nicht sublimirte Theil zur schwarzen kohligen Masse. *Verbrennt* beim Erhitzen an der Luft und lässt Kohle, welche die Weingeistflamme an den Rändern grün färbt. — 2. Wird, in Wasser vertheilt, selbst im Sonnenlicht durch eingeleitetes *Chlorgas* nicht zersetzt; die weingeistige Lösung liefert dieselben Zersetzungsproducte, wie die des Chlorisatins (VI, 441). — 3. Verhält sich gegen *Salpetersäure* ähnlich wie Chlorisatin, doch bleibt beim Kochen, selbst mit concentrirter Säure ein Theil ungelöst, das dem unveränderten Bichlorisatin gleicht, sich leicht in Kali löst, daraus durch Salzsäure als hellgelbes Pulver gefällt wird, worauf kochendes Wasser nicht einwirkt. Bei längerem Kochen und Abdampfen mit Salpetersäure entsteht eine ähnliche stickstoffhaltige Substanz wie bei Chlorisatin, die jedoch löslicher ist, schwieriger krystallisirt und beim Erkalten der heifsen wässrigen Auflösung sich in undeutlich krystallischen Flocken ausscheidet. — 4. Bildet beim Erhitzen mit wässrigem Kali bichlorisatinsaures Kali. ERDMANN. — Gibt beim Destilliren mit Kalihydrat Bichloranilin. HOFMANN. — 5. Verhält sich gegen Ammoniak ähnlich wie Chlorisatin. — 6. Gibt mit Hydrothionkali unter ähnlichen Zersetzungserscheinungen bichlorisatinsaures Kali. ERDMANN.

Verbindungen. Bichlorisatin löst sich in Wasser etwas leichter als Chlorisatin und färbt es dunkler. ERDMANN.

Bichlorisatinkalium. Bichlorisatin mit Kalihydrat, welches mit absolutem Weingeist befeuchtet ist, gelinde erwärmt, bildet eine rothe Lösung, welche in einigen Augenblicken zum violett-schwarzen Brei von Bichlorisatin-Kalium gesteht; die Lösung fällt Silbersalze veilchenfarbig. LAURENT. Bichlorisatin löst sich in kaltem wässrigem Kali mit tiefrother Farbe, die beim Erwärmen in Blassgelb übergeht. ERDMANN.

Löst sich bei 14° in 30 Th. Weingeist von 0,83 sp. Gew. ERDMANN.

Bichlorisatinsäure.

$$C^{16}NCl^{2}H^{5}O^{5} = C^{16}NCl^{2}H^{5}O^{2},O^{4}.$$

ERDMANN (1839). *Ann. Pharm.* 33, 129. — *J. pr. Chem.* 19, 346; 24, 7. — *Pharm. Centr.* 1840, 116, 296; 1841, 706.
LAURENT. *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 378.

Bildung s. VI, 446.

Darstellung. Die concentrirte wässrige Lösung des Kalisalzes scheidet auf Zusatz von Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Kleesäure oder Tartersäure die Säure als gelbes Pulver aus, welches zwischen Fliefspapier ausgepresst wird. (Essigsäure fällt die Bichlorisatinsäure nicht.) Wird die Säure aus dem Bleisalz durch Hydrothion abgeschieden und die filtrirte Lösung im Vacuum eingedampft, so erhält man eine krystallisch-flockige Masse, die an den Rändern durch Bildung von etwas Bichlorisatin gelbroth gefärbt ist.

Eigenschaften. Hellgelbes Pulver.

Zersetzungen. Verliert, im Vacuum getrocknet, bei 100° 7,24 bis 8,17 Proc. Wasser (2 At.) und wird zu Bichlorisatin. (Die Berechnung verlangt 7,70 Proc.) Die wässrige Lösung auf 60° erhitzt, färbt sich rothgelb, trübt sich und setzt Bichlorisatin ab.

Verbindungen. Löst sich leicht mit hellgelber Farbe in kaltem Wasser.

Die *bichlorisatinsauren Salze* sind $C^{16}NCl^{2}H^{4}MO^{6}$.

Die durch Zersetzen von bichlorisatinsaurem Kali mit schwefelsaurem Ammoniak erhaltene Lösung von bichlorisatinsaurem Ammoniak gibt beim Eindampfen Bichlorisamid. LAURENT.

Bichlorisatinsaures Kali. Die beim Erhitzen blassgelb gewordene Lösung von Bichlorisatin in wässrigem Kali scheidet beim Erkalten blassgelbe Krystallschuppen aus, welche die ganze Masse erstarren machen und durch Auspressen und öfteres Umkrystallisiren aus starkem Weingeist gereinigt werden. Verliert, im Vacuum bei 130° getrocknet, bei 160° 6,29 Proc. Wasser (2 At.?), aus Weingeist krystallisirt nur 4,3 Proc. (1 At.?)

			ERDMANN.
KO	47,2	17,35	17,10
16 C	96	35,29	36,09
N	14	5,15	5,33
2 Cl	70,8	26,04	26,65
4 H	4	1,47	1,83
5 O	40	14,70	13,00
$C^{16}NCl^{2}H^{4}KO^{6}$	272,0	100,00	100,00

Schwärzt sich beim Erhitzen, zersetzt sich dann plötzlich unter Erglimmen und Ausstofsen gelben Rauches und lässt schlackig aufgetriebene Kohle, die durch Glühen an der Luft verbrennt, Chlorkalium mit einer Spur von kohlensaurem Kali lassend.

Löst sich leicht in kaltem Wasser, noch reichlicher in kochendem, so dass die kochende Lösung zur aus perlglänzenden Blättchen bestehenden Masse erstarrt.

Löst sich schwer in kaltem, besser in kochendem Weingeist, um so reichlicher, je schwächer er ist.

Bichlorisatinsaurer Baryt. Wird die Lösung des Kalisalzes mit salzsaurem Baryt gemischt, so scheiden sich längere Zeit nach dem Erkalten goldgelbe glänzende Nadeln und Blättchen aus. Beim Mischen der kalten Lösungen erhält man das Salz als gelbes Pulver. Verliert bei 160° 2 At. Wasser.

		bei 160°	ERDMANN.
BaO	76,6	25,41	25,73
16 C	96	31,85	32,50
N	14	4,64	5,09
2 Cl	70,8	23,49	23,83
4 H	4	1,33	1,72
5 O	40	13,28	11,13
$C^{16}NCl^2H^4BaO^6$	301,4	100,00	100,00

	Krysallisirt.		ERDMANN.
$C^{16}NCl^2H^4BaO^6$	301,4	94,37	
2 HO	18	5,63	5,73
$C^{16}NCl^2H^4BaO^6 + 2Aq.$	319,4	100,00	

Das Kalisalz fällt nicht Bittersalz, Alaun, schwefelsaures Chromoxydkali und schwefelsaures Manganoxydul.

Das Kalisalz fällt salpetersaures Wismuthoxyd in orangefarbigen Flocken, gibt mit Bleisalzen einen gelben Niederschlag, dessen Farbe sich nicht verändert, fällt schwefelsaures Eisenoxydkali braunroth, salpetersaures Nickeloxydul blaugrün.

Bichlorisatinsaures Kupferoxyd. Das Kalisalz bildet mit schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd einen anfangs voluminosen Niederschlag von der Farbe des Eisenoxydhydrats, der schnell flockig und blassgrüngelb wird, zuletzt fällt er als schön karminrothes schweres körniges Pulver nieder. Der grüngelbe Niederschlag besteht aus mikroskopischen haarförmigen durchscheinenden Krystallen, die beim Rothwerden sich in einzelne Körner verwandeln. Mit essigsaurem Kupferoxyd gibt das Kalisalz einen braunen Niederschlag, der erst nach längerer Zeit roth wird, ohne vorher grünlichgelb zu werden. — Das getrocknete Salz ist karminroth und nimmt durch Glätten Goldglanz an. Verliert bei 150° etwas Wasser.

			ERDMANN.
CuO	40	15,11	15,25
16 C	96	36,25	37,34
N	14	5,28	5,42
2 Cl	70,8	26,74	26,60
4 H	4	1,51	1,94
5 O	40	15,11	13,45
$C^{16}NCl^2H^4CuO^6$	264,8	100,00	100,00

Das Kalisalz fällt salpetersaures Quecksilberoxydul und Quecksilber gelb; fällt nicht Sublimatlösung.

Das Kalisalz gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, der sich in viel kochendem Wasser löst und beim Erkalten in kleinen, gelblichen, durchsichtigen, büschelförmig-vereinigten

Nadeln krystallisirt. Schmilzt, an der Luft erhitzt, zur braunen Masse, aus welcher sich Bichlorisatin sublimirt und lässt metallisches Silber mit Kohle und etwas Chlorsilber. Hält 33 bis 35,4 Proc. Silberoxyd. Die Formel $C^{16}NCl^2H^4AgO^6$ verlangt 34,04 Proc.

Bichlorisatinschweflige Säure.

$$C^{16}NCl^2H^5S^2O^{10} = C^{16}NCl^2H^5O^6,2SO^2.$$

LAURENT. *Rev. scient.* 10, 294.

Beim Kochen von Bichlorisatin mit zweifach-schwefligsaurem Kali erhält man kleine gelbliche Nadeln von bichlorisatinschwefligsaurem Kali, die durch Säuren in Bichlorisatin und schweflige Säuren zersetzt werden. Das Salz löst sich wenig in kochendem Wasser.

			LAURENT.
KO	47,2	14,09	14,2
$C^{16}NCl^2H^4O^5,2SO^2$	288,8	85,91	
$C^{16}NCl^2H^4KO^6,2SO^2$	335,0	100,00	

Sauerstoffamidstickstoffkern $C^{16}NAdH^4O^2$.

Imesatin.

$$C^{16}N^2H^6O^2 = C^{16}NAdH^4O^2.$$

LAURENT (1841). *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 484. — *J. pr. Chem.* 25, 457. — *Pharm. Centr.* 1842, 260. — *Rev. scient.* 18, 472. — *J. pr. Chem.* 35, 121.

Imésatine.

Bildung. Beim Einwirken von Ammoniakgas auf weingeistiges Isatin ($C^{16}NH^5O^4 + NH^3 = C^{16}N^2H^6O^2 + 2HO$).

Darstellung. 1. Man sättigt kochenden absoluten Weingeist mit Isatin, fügt noch etwas gepulvertes Isatin hinzu und leitet durch die heifse Flüssigkeit trocknes Ammoniakgas, wobei das gepulverte Isatin bald gelöst wird. Die mit Ammoniakgas gesättigte Flüssigkeit setzt nach 6—24 Stunden schöne braungelbe Krystalle ab. Sie sind oft mit einem aus Isatimid bestehenden Krystallpulver gemengt, wefshalb die Flüssigkeit von den grofsen Krystallen abzugiefsen ist, bevor sich pulverförmiges Isatimid ausgeschieden hat; letzteres kann auch durch Schlämmen mit Weingeist oder durch Behandeln mit kochendem Weingeist beseitigt werden, da in diesem das Imesatin leichter löslich ist. — 2. Sicherer erhält man reines Imesatin, wenn man Ammoniakgas durch Aether leitet, worin Isatin vertheilt ist und der anfangs gelinde erwärmt wird; beim Abdampfen krystallisirt Imesatin.

Eigenschaften. Dunkelgelbe, gerade, rectanguläre Säulen ohne Abstumpfungsflächen. Geruchlos.

			LAURENT.
16 C	96	65,75	65,24
2 N	28	19,17	19,21
6 H	6	4,11	4,27
2 O	16	10,97	11,28
$C^{16}N^2H^6O^2$	146	100,00	100,00

Zersetzungen. Schmilzt beim Erhitzen unter Aufschäumen und Entwicklung von Ammoniak, indem weifse quadratische Blättchen und eine rothbraune, zum Theil krystallische Masse sublimiren und viel Kohle zurückbleibt. — Löst sich in Kali mit braunrother Farbe, beim Erhitzen entweicht Ammoniak und hierauf fällt beim Neutralisiren mit Säuren Isatin nieder. — Löst sich leicht beim Erwärmen mit einem Gemisch von Weingeist und Salzsäure; die Lösung gibt beim Erkalten Krystalle von Isatin und hält Salmiak gelöst.

Löst sich nicht in Wasser.

Löst sich ziemlich leicht in kochendem *Weingeist*, nicht in Aether.

Phänylimesatin.

$$C^{28}N^2H^{10}O^2 = C^{16}N(C^{12}NH^6)H^4O^2.$$

ENGELHARDT 1855. *Bull. de Petersb.* 13, 357. — *J. pr. Chem.* 65, 261. — *Pharm. Centr.* 1855, 356.

Bildung. Beim Einwirken von Anilin auf in absolutem Alkohol gelöstes Isatin.

Darstellung. Man löst 7,35 Theile Isatin in wenig absolutem Alkohol, fügt 4,65 Theile Anilin hinzu und erhitzt zum Kochen; beim Erkalten krystallisiren 10,5 Theile Phänylimesatin, welches durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wird.

Eigenschaften. Kleine, gelbe, sternförmig vereinigte, durchsichtige, nadelförmige, stark zugespitzte Säulen.

			ENGELHARDT.
28 C	168	75,67	76,04
2 N	28	12,61	12,96
10 H	10	4,51	5,09
2 O	16	7,21	5,91
$C^{28}N^2H^{10}O^2$	222	100,00	100,00

Zersetzungen. Schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech anfangs zur dunkelrothen Flüssigkeit, welche amorph erstarrt; zersetzt sich in stärkerer Hitze unter Entwicklung gelber, die Athmungswerkzeuge angreifender Dämpfe und gibt viel Kohle. — Löst sich in *Salpetersäure* beim Erwärmen mit rother Farbe ohne Entwicklung rother Dämpfe. Gibt mit *Vitriolöl* eine dunkelrothe Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser gelb wird. — Wird beim Erwärmen mit Kalilauge dunkelroth und gibt Anilindämpfe und eine Lösung von isatinsaurem Kali. — Die weingeistige Lösung mit etwas Salzsäure versetzt, wird beim Kochen roth und liefert beim Erkalten Krystalle von Isatin, während salzsaures Anilin gelöst bleibt. Löst sich sehr wenig in kochendem Wasser, die Lösung setzt beim Erkalten Flocken ab, die aus sehr feinen goldgelben Nadeln bestehen.

Löst sich leicht in kochendem *Weingeist*, viel weniger leicht in kaltem.

Löst sich in *Aether*.

Bromphänylimesatin.

$C^{28}N^2BrH^9O^2 = C^{16}N(C^{12}NBrH^5)H^4O^2$.

ENGELHARDT 1855. *Bulletin de St. Petersb.* 13, 379. — *J. pr. Chem.* 65, 266. — *Pharm. Centr.* 1855, 461.

Bildung. Beim Einwirken von Bromanilin auf Isatin.

Darstellung. Man löst 3,15 Th. Isatin in etwas kochendem Weingeist von 80 Proc., setzt 3,68 Th. Bromanilin hinzu und erhitzt zum Kochen; die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zur Krystallmasse, die durch Waschen mit schwachem Weingeist und Umkrystallisiren gereinigt wird. Man erhält 5,68 Th. Bromphänylimesatin.

Eigenschaften. Feine, biegsame, orangegelbe, seidenglänzende Nadeln.

			ENGELHARDT.
28 C	168	55,81	56,45
2 N	28	9,30	
Br	80	26,58	
9 H	9	2,99	3,50
2 O	16	5,32	
$C^{28}N^2BrH^9O^2$	301	100,00	

Zersetzungen. Schmilzt beim Erhitzen auf dem Platinblech, zersetzt sich dann und lässt Kohle. — Löst sich in starker Salzsäure beim Erhitzen mit rother Farbe; die Lösung scheidet beim Erkalten Krystalle von Isatin aus, die Mutterlauge, mit Wasser verdünnt, gibt mit Aetzkali einen weifsen Niederschlag von Bromanilin. Die weingeistige Lösung, mit etwas Salzsäure gekocht, gibt Isatin und salzsaures Bromanilin. — Färbt sich beim Erwärmen mit Kalilauge anfangs roth, löst sich dann und scheidet Bromanilin aus, indem eine gelbe Lösung von isatinsaurem Kali entsteht.

Ist fast unlöslich in Wasser. Löst sich leicht in kochendem Weingeist, viel weniger in kaltem.

Chlorphänylimesatin.

$C^{28}N^2ClH^9O^2 = C^{16}N(C^{12}NClH^5)H^4O^2$.

ENGELHARDT.

Wird aus 2,325 Th. Isatin und 2,012 Th. Chloranilin, ähnlich wie das Bromphänylimesatin dargestellt. Man erhält 3,129 Th. Chorphänylimesatin.

Orangegelbe haarförmige Nadeln.

			ENGELHARDT.
28 C	168	65,50	66,05
2 N	28	10,91	
Cl	35,4	13,84	
9 H	9	3,51	3,73
2 O	16	6,24	
$C^{28}N^2ClH^9O^2$	256,4	100,00	

Verhält sich beim Erhitzen gegen Salzsäure und Kalilauge ähnlich wie das Bromphänylimesatin.

Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochendem, wenig in kaltem Weingeist.

Sauerstoffchloramidstickstoffkern.

Chlorimesatin.

$C^{16}N^{2}ClH^{5}O^{2} = C^{16}NAdClH^{3}O^{2}$.

LAURENT (1841). *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 494. — *J. pr. Chem.* 25, 457. — *Pharm. Centr.* 1842, 263.

Imèchlorisatinase.

Bildung. Beim Einwirken von trocknem Ammoniakgas auf weingeistiges Chlorisatin.

Dartsellung. Man leitet trocknes Amoniakgas in eine Lösung von Chlorimesatin in absolutem Alkohol; es bildet sich ein gelber krystallischer Absatz, welcher mit Weingeist gewaschen wird.

Eigenschaften. Gelbe, glänzende, 6-seitige Blättchen.

			LAURENT.
16 C	96	53,21	52,9
2 N	28	15,52	15,6
Cl	35,4	19,62	
5 H	5	2,77	2,8
2 O	16	8,88	
$C^{16}N^{2}ClH^{5}O^{2}$	180,4	100,00	

Zersetzungen. Entwickelt beim Erhitzen Ammoniak und gibt ein gelbes, aus feinen Krystallnadeln bestehendes Sublimat. — Löst sich in kochendem Wasser unter Ammoniakentwicklung. Gibt mit verdünnter Salzsäure Salmiak, löst sich in Kalilauge mit rother Farbe, die beim Kochen unter Ammoniakentwicklung gelb wird und alsdann mit Säuren Chlorisatin liefert.

Löst sich sehr wenig in kochendem Weingeist, nicht in Aether.

Verbindungen, 2 oder mehr At. $C^{16}NH^{4}O^{2}$ oder ähnliche Kerne haltend.

Indin.

$C^{32}N^{2}H^{10}O^{4}$.*)

LAURENT (1841). *Compt. rend.* 12, 539. — *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 471. — *J. pr. Chem.* 25, 445. — *Pharm. Centr.* 1842, 251. — *Compt. chim.* 1849, 196. — *J. pr. Chem.* 47, 159.

Bildung. Beim Einwirken von Kali auf Isathyd (VI, 464), Sulfisathyd (VI, 469); beim Erhitzen von Isatan. (VI, 467, 470.)

*) = 2 At. Indigblau.

Darstellung. Man übergiefst Bisulfisathyd in einer Reibschale mit starker Kalilauge, so dass ein steifer Teig entsteht, den man einige Zeit reibt und tropfenweis Kalilauge zusetzt. Wenn nach etwa 5 bis 6 Minuten die Masse sich rosenroth färbt, setzt man unter fortwährendem Reiben allmälig Weingeist zu, bis ein dunkel-rosenrother Brei entstanden ist, den man mit Weingeist verdünnt, filtrirt und den Rückstand mit Weingeist, dann mit Wasser wäscht. Da das so erhaltene Indin häufig noch Sulfisathyd hält, verdrängt man nach dem Waschen das Wasser durch Weingeist, lässt abtropfen, nimmt das Indin vom Filter und übergiefst es mit sehr starker, etwas erwärmter Kalilauge, worin es sich sogleich zur schwarzen Flüssigkeit auflöst, die nach einigen Stunden zu einem Brei erstarrt, der aus schwarzen Nadeln von Indinkalium besteht. Ist die Kalilauge zu heifs, so verschwindet die schwarze Farbe wieder und das Indin wird ganz zerstört. Man verdünnt mit absolutem Weingeist, hebt die Flüssigkeit mit einer Pipette ab und wäscht die Krystalle auf einem kleinen Filter mit gewöhnlichem Weingeist, dann mit verdünnter Salzsäure, zuletzt mit Wasser; hierbei zerfallen die Krystalle allmälig zu rothem pulverigen Indin. Um dieses krystallisirt zu erhalten, löst man die schwarzen Krystalle in kochendem absoluten Weingeist und versetzt die kochende Lösung mit Salzsäure; beim Erkalten scheiden sich mikroskopische Krystalle aus.

Eigenschaften. Dunkel-rosenrothes Pulver oder mikroskopische feine Nadeln. Neutral gegen Pflanzenfarben.

			LAURENT.		
			a.	b.	c.
32 C	192	73,28	71,58	72,9	71,8
2 N	28	10,68	11,00		
10 H	10	3,82	4,62	3,88	4,2
4 O	32	12,22	12,80		
$C^{32}N^{2}H^{10}O^{4}$	262	100,00	100,00		

Isomer mit Indigblau. — Die Analyse a. war früher gemacht, bei c. war wahrscheinlich etwas Hydrindin eingemengt. LAURENT.

Zersetzungen. 1. Bläht sich beim Erhitzen auf, sobald es schmilzt, liefert ein aus Krystallnadeln bestehendes Sublimat und lässt viel Kohle. — 2. Gibt beim Kochen mit Salpetersäure Nitrindin. — 3. Gibt mit Brom Bibromindin. — 4. Wird von Kali unter Bildung verschiedener Producte zersetzt. Ammoniak wirkt nicht ein. — 5. Bildet beim Kochen mit 2-fach-schwefligsaurem Ammoniak eine Verbindung, welche beim Kochen mit Salzsäure keine schweflige Säure entwickelt und keinen Niederschlag von Indin liefert; mit salpetersaurem Silberoxyd gibt sie einen gelben Niederschlag, der beim Kochen röthlich, dann schwarz wird und alsdann Schwefelsilber hält. (*Rev. scient.* 10, 299.)

Verbindungen. Löst sich nicht in Wasser. Löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe, durch Wasser unverändert fällbar.

Indinkalium. Befeuchtet man Indin mit wenig Weingeist, erwärmt und setzt starke weingeistige Kalilösung zu, so erfolgt sehr

bald Auflösung; die schwarze Lösung sogleich vom Feuer genommen, setzt schwarze kleine Krystalle ab, von denen man die Flüssigkeit decanthirt, schnell mit absolutem Weingeist wäscht und auf Papier gelegt, auf einem Ziegelstein im Vacuum trocknet. Mufs sogleich analysirt werden, weil die Krystalle an der Luft schnell feucht werden und sich in Kali und Indin zersetzen. Hält 11,5 bis 12,0 Proc. Kalium, ist also $C^{32}N^2H^9KO^4$ (die Rechnung verlangt 13,0 Proc.), LAURENT. [Die Formel $C^{32}N^2H^{11}KO^6$ fordert 12,3 Proc. Kalium; hiernach wären die Krystalle das Kalisalz einer Säure, welche sich zum Indin verhielte, wie die Isatinsäure zum Isatin. L.]

Das Indin löst sich sehr wenig in kochendem Weingeist und Aether.

Bibromindin.

$C^{32}N^2Br^2H^8O^4$.

ERDMANN (1841). *J. pr. Chem.* 22, 265. — *Pharm. Centr.* 1840, 212.
LAURENT. *N. Ann. chim. Phys.* 3, 371. — *J. pr. Chem.* 25, 445.

Bildung. 1. Beim Einwirken von Brom auf Indin, LAURENT. — 2. Beim Erhitzen von Bibromisathyd, ERDMANN. — 3. Beim Einwirken von Brom auf Bisulfisathyd, LAURENT.

Darstellung. 1. Man behandelt Indin mit Brom, wobei sich Hydrobrom entwickelt und ein violett-schwarzes Pulver bleibt, LAURENT. — 2. Man erhitzt Bibromisathyd nicht über 220° und entfernt aus dem Gemenge das Bibromisatin und unzersetztes Bibromisathyd durch Behandeln mit kochendem Weingeist, ERDMANN. — 3. Man übergiefst Bisulfisathyd mit Brom, wobei Hydrobrom und Bromschwefel entweichen und behandelt die erzeugte weiche braune Masse mit Aether, welcher Harz und eine pomeranzengelbe krystallische Masse auszieht und Bibromindin als violett-schwarzes Pulver zurücklässt. LAURENT.

Eigenschaften. Nach 1. u. 3. violett-schwarzes Pulver; nach 2. schwarzroth.

Zersetzungen. 1. Beim Erhitzen zwischen 2 Platindeckeln verkohlt sich der gröfste Theil; auf den Kohlen sublimiren kupferfarbige glänzende Blättchen, die unter dem Mikroskop bei durchfallendem Lichte violett erscheinen, LAURENT. — 2. Färbt sich, mit Kali übergossen, schwärzlich; wird hierauf Wasser hinzugefügt und gekocht, so löst es sich allmälich zur gelben Flüssigkeit, aus welcher Säuren gelbe Flocken fällen. Beim Kochen mit Weingeist und festem Kalihydrat entsteht eine schwarzrothe Lösung, aus welcher Wasser oder Salzsäure violettes Bibromindin fällen. LAURENT.

Löst sich wenig in Weingeist, ERDMANN, LAURENT, und in Aether, LAURENT.

Chlorindin.

$C^{32}N^2Cl^2H^8O^4$.

ERDMANN. *J. pr. Chem.* 22, 264. — *Pharm. Centr.* 1841, 211.

Bildung. Aus Chlorisathyd beim Erhitzen, oder beim Behandeln mit Kalilauge, VI, 467.

Darstellung. 1. Man erhitzt Chlorisathyd auf 200°, zieht aus dem Product durch kochenden Weingeist das Chlorisatin und unzersetztes Chlorisathyd aus. — 2. Man löst Chlorisathyd in warmer Kalilauge, lässt erkalten, giefst die Mutterlauge von dem ausgeschiedenen chlorisatinsauren Kali ab, versetzt sie mit Essigsäure, welche gelbe Chlorisatinsäure ausfällt, erhitzt das Filtrat mit Salzsäure, wobei es sich tief orange färbt und violette Flocken von Chlorindin ausscheidet, die man noch heifs abfiltrirt.

Eigenschaften. Schmutzig violettes Pulver, in Wasser und in Salzsäure unlöslich.

			Erdmann. nach 1.	nach 2.
32 C	192	58,04	57,04	57,43
2 N	28	8,46		
2 Cl	70,8	21,40	22,34	
8 H	8	2,43	2,78	2,70
4 O	32	9,67		
$C^{32}N^2Cl^2H^8O^4$	330,8	100,00		

Löst sich in Kalilauge mit gelblicher Farbe, Salzsäure fällt daraus einen gelben Niederschlag, der sich in kochendem Wasser mit gelblicher Farbe löst.

Chlorindin löst sich nicht in Weingeist.

Bichlorindin.

$C^{32}N^2Cl^4H^6O^4$.

Erdmann.

Bildet sich aus Bichlorisathyd: 1. beim Erhitzen schon unter 200°; 2. beim Einwirken von Kali. (VI, 468.)

Darstellung. 1. Man erhitzt Bichlorisathyd bis auf 200° und zieht durch kochenden Weingeist Chlorisatin und unzersetztes Bichlorisatin aus. — 2. Man löst Bichlorisathyd in warmer Kalilauge, lässt erkalten, filtrirt vom ausgeschiedenen bichlorisatinsauren Kali, versetzt das Filtrat mit Salzsäure, kocht den schmutzig-gelben Niederschlag mit Wasser und dann mit Weingeist aus, wodurch Bichlorisatinsäure gelöst wird, während violettes Bichlorindin zurückbleibt.

Eigenschaften. Gleicht ganz dem Chlorindin.

Nitrindin.

$C^{32}N^2X^2H^8O^4$.

Laurent (1841). *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 478 — *J. pr. Chem.* 25, 452. — *Pharm. Centr.* 1842, 258. — *Compt. chim.* 1849, 198. — *J. pr. Chem.* 47, 161.

Bildung. Beim Kochen von Indin oder Hydrindin mit Salpetersäure. Auch Isathyd und Sulfasathyd geben wahrscheinlich beim Kochen mit Salpetersäure Nitrindin.

Darstellung. Man kocht Indin mit Salpetersäure, wobei es sich unter Entwicklung rother Dämpfe in ein violettes Pulver verwandelt. Bei zu langem Kochen löst sich dieses wieder und Wasser fällt aus der gelben Flüssigkeit nur wenig gelbe Substanz. Man wäscht mit Wasser, dann mit kochendem Weingeist und Aether, wodurch wenig einer gelben Substanz ausgezogen wird.

Eigenschaften. Lebhaft violettes Pulver.

			LAURENT.	
			a.	b.
32 C	192	54,54	52,14	54,1
4 N	56	15,91	15,50	15,5
8 H	8	2,27	2,52	2,5
12 O	96	27,28	29,84	29,9
$C^{32}N^4H^8O^{12}$	352	100,00	100,00	100,0

Zersetzungen. 1. Zersetzt sich beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen ziemlich rasch und lässt voluminose Kohle, welche auch bei abgehaltener Luft verglimmt. — 2. Wird von kochender Salpetersäure allmälig zersetzt. — 3. Löst sich in Kali mit sattbrauner Farbe; Salzsäure fällt daraus bald unzersetztes Nitrindin, bald gelbe Flocken, besonders wenn die Lösung gekocht wurde. — 4. Verhält sich gegen schwefligsaures Ammoniak wie Indin. Ammoniak ist ohne Einwirkung.

Löst sich nicht in Wasser; nur sehr wenig in Weingeist und Aether.

Hydrindin.

$$C^{64}N^4H^{22}O^{10} = 2C^{32}N^2H^{10}O^4,H^2O^2.\ ^{*)}$$

LAURENT (1841). *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 475. — *J. pr. Chem.* 25, 449. — *Pharm. Centr.* 1842, 257. — *Compt. chim.* 1849, 199. — *J. pr. Chem.* 47, 162.

Bildung. Beim Einwirken von weingeistigem Kali auf Indin, Isatan, Isathyd, Sulfisathyd und Bisulfisathyd.

Darstellung. 1. Man erwärmt mit Weingeist befeuchtetes Indin mit starker Kalilauge bis die anfangs schwarze Lösung entfärbt ist; den beim Erkalten ausgeschiedenen Krystallen von Hydrindinkali wird durch Wasser alles Kali entzogen. — 2. Wird Isathyd mit Kali und wenig Weingeist behandelt, so entsteht eine schön rosenrothe Lösung, welche, mit Salzsäure versetzt und gelinde abgedampft, gelb wird und beim Erkalten ein Gemenge von Isatin und Hydrindin absetzt, woraus das Isatin durch Behandeln mit wenig kochendem Weingeist ausgezogen wird. Zuweilen scheiden sich beim Behandeln von Indin mit weingeistigem Kali schwarze Krystalle von Indinkali ab. (Vergl. ferner VI, 465.) — 3. Sulfisathyd löst sich völlig in schwach erwärmter Kalilauge; beim Erkalten scheidet sich Hydrindinkali aus, bald in kleinen, schönen, blassgelben Krystallen, bald gesteht die Flüssigkeit zur aus seidenglänzenden Nadeln bestehenden Masse. Man

*) = 2 At. Indin + 2HO.

versetzt mit viel Wasser und wäscht auf dem Filter mit Wasser bis alles Kali ausgezogen ist. Das Filtrat, mit Salzsäure versetzt, setzt noch etwas Hydrindin ab nebst einer Substanz, welche vielleicht Indin ist.

Eigenschaften. Weifses oder blassgelbes Pulver. Scheidet sich aus der Lösung in kochendem Weingeist beim Erkalten in kleinen rhombischen oder 6-seitigen Nadeln aus.

I.			II.			LAURENT.
64 C	384	70,85	64 C	384	70,59	69,80
4 N	56	10,33	4 N	56	10,29	10,70
22 H	22	4,06	24 H	24	4,41	4,85
10 O	80	14,76	10 O	80	14,71	14,65
$C^{64}N^4H^{22}O^{10}$	542	100,00	$C^{64}N^4H^{22}O^8 + 2Aq$.	544	100,00	100,00

GERHARDT (*Lehrb.* III, 619) zieht die Berechnung II. vor, weil hier LAURENT's Formel die Analyse zu viel Wasserstoff ergeben hat; hiergegen spricht aber die Analyse der Kaliverbindung. Nach II. wäre das Hydrindin = 2 At. Indin + 2H. L.

Zersetzungen. 1. Färbt sich bei vorsichtigem Erhitzen über 300° violett-braun, indem 4 At. Wasser entweichen; der Rückstand verhält sich zu weingeistigem Kali wie Indin. — 2. Gibt mit kochender Salpetersäure ein dem Nitrindin ähnliches violettes Pulver.

Verbindungen. Löst sich nicht in Wasser.

Hydrindin-Kali. Scheidet sich aus der Lösung von Hydrindin in warmer Kalilauge beim Erkalten in schönen, blassgelben, glänzenden, kurzen Säulen oder in seidenglänzenden Nadeln aus; die Lösung der Säulen in kochendem Weingeist, welcher etwas Kali hält, bildet, wenn etwas Wasser zugefügt war, beim Erkalten einen aus seidenglänzenden Nadeln bestehenden Krystallbrei. Durch mehr Wasser wird alles Kali ausgezogen.

I.			II.			LAURENT.
64 C	384	60,50	64 C	384	62,11	60,00
4 N	56	8,83	4 N	56	9,06	
27 H	27	4,25	27 H	27	4,37	4,27
K	39,2	6,15	K	39,2	6,34	5,62
16 O	128	21,27	14 O	112	18,12	
$C^{64}N^4H^{21}KO^{10}+6Aq$	634,2	100,00	$C^{64}N^4H^{21}KO^8+6Aq$.	618,2	100,00	

Das Hydrindin löst sich wenig in kochendem Weingeist.

Flavindin.

$$C^{48}N^3H^5O^6 = 3C^{16}NH^5O^2 ? ^{*)}$$

LAURENT. *Compt. chim.* 1849, 200. — *J. pr. Chem.* 47, 163.

Bildung. Beim Erwärmen von Indin oder Bisulfisathyd mit weingeistigem Kali

Darstellung. Man versetzt die Mutterlauge von der Bereitung des Hydrindins nach 1. oder 2. mit einer Säure, behandelt das ausge-

*) = 3 At. Indigblau.

schiedene Gemenge von Schwefel, Hydrindin (bisweilen auch Indin) und Flavindin auf dem Filter mit schwach ammoniakalischem Wasser, welches das Flavindin auflöst, fällt das Filtrat durch Salzsäure und wäscht und trocknet das ausgeschiedene Flavindin. — Entsteht reichlicher, wenn die Lösung im weingeistigen Kali längere Zeit gekocht wird.

Eigenschaften. Blassgelb; krystallisirt aus Weingeist in mikroskopischen, sternförmig vereinigten Nadeln.

			LAURENT.
48 C	288	73,28	72,5
3 N	42	10,68	
15 H	15	3,82	3,92
6 O	48	12,22	
$C^{48}N^3H^{15}O^6$	393	100,00	

Isomer mit Indigblau und Indin.

Verwandelt sich beim Erhitzen fast ganz in einen weifsen, in der Benzoesäure ähnlichen Nadeln, krystallisirenden Körper.

Löst sich wenig in kochendem Wasser.

Flavindinsäure.

$$C^{48}N^3H^{21}O^{12} = 3C^{16}NH^7O^4 ?$$

LAURENT.

Die Lösung von Flavindin in Ammoniak gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, welcher beim Glühen 42,2 Pr. Silber liefert, der Formel $C^{48}N^3H^{18}Ag^3O^{12}$ entsprechend. (Die Rechnung verlangt 41,8 Proc.)

Indigweifs.

$$C^{32}N^2H^{12}O^4 = C^{32}N^2H^{10}O^4,H^2.$$

PROUST 1805. *Gilb.* 25, 451.
CHEVREUL. *Ann. Chim.* 66, 8; 68, 284. — *Gilb.* 41, 345; 42, 315. — *Dict. fc. nat.* 23, 391.
BERZELIUS. *Lehrb.* 4. Aufl. 7, 204. — *Pogg.* 10, 126.
LIEBIG. *Mag. Pharm.* 18, 192. — *Schw.* 51, 60.
DUMAS. *Ann. chim. phys.* 63, 265. — *J. pr. Chem* 10, 222.

Ungefärbter Indig, desoxydirter Indig, reducirter Indig, Indigstoff, Indigogène, Indigotine.

Die Bildung von Indigweifs durch Wasserstoff im Ausscheidungszustand scheint zuerst von PROUST beobachtet zu sein. CHEVREUL hat es zuerst abgeschieden. — Ueber die Ansicht, dass im Saft der Indigpflanzen Indigweifs enthalten sei, vergl. VI, 407.

Bildung. Durch Einwirken desoxydirender Mittel auf Indigblau bei Gegenwart von Alkalien. (VI, 415.)

Darstellung. Durch Auskochen mit Salzsäure, dann mit starker Kalilauge, dann mit Weingeist gereinigtes käufliches Indigblau wird mit frischem Kalkhydrat (aus 2 Th. gebranntem Kalk auf 1 Th. Indig) gemengt und in einem verschliefsbaren Gefäfs mit 150 Th. kochendem Wasser übergossen, $^1/_3$ des Indigs Eisenvitriol zugefügt und nach dem Verschliefsen sorgfältig geschüttelt. (Dumas bediente sich eines etwa 100 Liter fassenden Fässchens, worin $^1/_2$ Kilogramm Indigblau reducirt wurde.) Nach 2 Tagen füllt man die Auflösung mittelst eines Schenkelhebers in mit Kohlensäure gefüllte Flaschen, die, wenn sie fast angefüllt sind, mit kochender verdünnter Salzsäure voll gemacht, zugekorkt und in ein Gefäfs mit kaltem Wasser eingesteckt werden, wodurch der Zutritt der Luft zu dem sich in weifsen krystallischen Flocken ausscheidenden Indigweifs verhindert wird. Wenn das Indigweifs sich abgesetzt hat, zieht man die Flüssigkeit mit einem weiten Heber ab, trägt den Bodensatz auf einem Filter unter eine Glocke, in welche man Kohlensäure oder Wasserstoffgas einströmen lässt und wäscht mit ausgekochtem Wasser aus, welches in verschlossenen Flaschen aufbewahrt wurde. Das Indigweifs lässt sich sehr leicht auswaschen und ist nach mehrtägigem Absitzenlassen so consistent, dass es an der Luft ausgewaschen werden könnte, ohne sich stark zu färben; beim Auswaschen mit warmem Wasser wird die Umwandlung in Indiglau viel rascher stattfinden. Nach dem Auswaschen wird der noch feuchte Inhalt des Filters auf eine Glasplatte ausgebreitet, im Vacuum getrocknet; wenn er trocken ist, lässt man in den Recipienten der Luftpumpe Kohlensäure strömen, damit sich die Poren der trocknen Masse mit Kohlensäure anfüllen. Berzelius, Dumas. — Man digerirt 3 Th. durch Auskochen gereinigten Indigo mit 5 Th. Kalkhydrat, 4 Th. Eisenvitriol und 120 Th. Wasser in einer mit Wasserstoffgas gefüllten verschlossenen Flasche 24 Stunden unter häufigem Schütteln, bis der Bodensatz grüngelb und die Flüssigkeit rothgelb ist, fällt aus der letzteren den Kalk durch kohlensaures Kali, decanthirt die klare Flüssigkeit mittelst eines mit Wasserstoffgas gefüllten Hebers in einer Flasche, in welcher sich ein Gemisch von Salzsäure und schwefligsaurem Ammoniak befindet, filtrirt den entstehenden dicken weifsen Niederschlag bei abgehaltener Luft, süfst ihn mit ausgekochtem, etwas schwefligsaurem Ammoniak haltendem Wasser aus und trocknet ihn bei 100° in einem Strom von Wasserstoffgas. Demnach oxydirt sich hierbei der obere Theil, der untere wird schmutzigweifs. Liebig. — Als Chevreul im Handel vorkommenden *Waid* erst mit Wasser, dann wiederholt mit kochendem Weingeist auszog, setzten die letzten weingeistigen Auszüge beim Abdestilliren des Weingeistes zuerst purpurfarbene Blättchen, dann, beim langsamen Erkalten, weifse, sich an der Luft bläuende Körner und Flocken ab, welche Er für Indigweifs hält.

Eigenschaften. Grünweifs (in völlig reinem Zustande wahrscheinlich rein weifs), etwas seidenglänzend, Berzelius. Geruchlos, geschmacklos, ohne Wirkung auf Lackmus. Berzelius, Liebig.

			Dumas.
32 C	192	72,71	72,02
2 N	28	10,63	
12 H	12	4,54	4,75
4 O	32	12,12	
$C^{32}N^2H^{12}O^4$	264	100,00	

Zersetzungen. 1 Beim Erhitzen im Vac. entweicht wenig Wasser, es sublimirt etwas Indigblau und bleibt ein starker kohliger Rückstand, Berzelius. — 2. Es verwandelt sich an der Luft und in Berührung mit verschiedenen sauerstoffhaltenden Verbindungen durch Aufnahme von Sauerstoff in Indigblau. — Das frischgefällte Indigweifs bläut sich beim Schütteln mit lufthaltigem Wasser sogleich, auch wenn freie Säure zugegen ist (Giobert behauptete, Gegenwart von Säure, selbst von Kohlensäure, hindere die Oxydation); im gewaschenen, aber noch feuchten Zustande färbt es sich an der Luft, wenn es nicht bald trocknen kann, durch und durch purpurn. Im getrockneten Zustande oxydirt es sich an der Luft erst in einigen Tagen völlig, und wird erst hellblau, dann durch und durch dunkelblau; es lässt sich nicht in verschlossenen Flaschen aufbewahren, weil die in den Poren enthaltene Luft zur Verwandlung in Indigblau hinreicht; im trocknen Zustande an der Luft allmälig immer stärker erhitzt, wird es auf einmal dunkelpurpurfarbig. — Kupferoxydsalz zu der alkalischen Lösung des Indigweifs gefügt, zersetzt sich mit diesem zu Alkalisalz, Indigblau und Kupferoxydul, welches beim Hinzufügen von Schwefelsäure in sich lösendes Oxyd und zurückbleibendes Metall zerfällt. — 3. Fällt man Indigweifs aus seiner alkalischen Lösung durch Salpetersäure, so wird es durch einen geringen Ueberschuss derselben sogleich blau, dann weiter zersetzt, Berzelius. — 4. In Vitriolöl löst sich Indigweifs augenblicklich mit dunkler Purpurfarbe, die beim Verdünnen in Blau übergeht. Hierbei wird nach Berzelius das Indigweifs oxydirt und ein Theil der Schwefelsäure in Unterschwefelsäure verwandelt.

Verbindungen. Das Indigweifs löst sich nicht in Wasser und in solchen Säuren, die nicht zersetzend wirken.

Mit Salzbasen. Das Indigweifs vereinigt sich mit den meisten Salzbasen; diese Verbindungen zersetzen sich an der Luft durch Bildung von Indigblau, am schnellsten die unauflöslichen, wegen vertheilteren Zustandes.

Das Indigweifs löst sich leicht in allen wässrigen *Alkalien* und auch in wässrigem kohlensaurem Ammoniak, Kali und Natron, nach Liebig ohne ihre alkalische Reaction aufzuheben. Die kalte Lösung ist rein gelb, die warme und die sehr concentrirte brandgelb. Sie erzeugt an der Luft sogleich sich abscheidendes Indigblau; dicht unter der sich bläuenden Oberfläche bemerkt man eine dunklere, ins Brandgelbe und Rothe übergehende Färbung. Hält die Flüssigkeit zugleich einen reducirenden Stoff, so wird durch diesen das an der Luft erzeugte Indigblau immer wieder in Indigweifs verwandelt, und wieder gelöst. Berzelius.

Mit *Kalk* bildet das Indigweifs eine neutralere, leicht in Wasser lösliche Verbindung, und eine basischere, fast unlösliche; diese

fällt nieder, wenn man die Lösung der neutraleren mit Kalkhydrat digerirt, oder wenn man Indig mit Wasser, Eisenvitriol und überschüssigem Kalk digerirt, wobei sich der zugleich niedergefallene Gyps mit dem Eisenoxydhydrat, als leichter in Wasser suspendirbar, abschlämmen lässt; sie ist citronengelb, nur sehr wenig, mit blassgelber Farbe, in Wasser löslich; sie färbt sich an der Luft erst grün, dann hellblau. BERZELIUS.

Die Verbindung des Indigweifses mit den *Erden* und *schweren Metalloxyden* erhält man, wenn man zu der wässrigen Lösung des Indigweifses in einem Alkali ein geeignetes krystallisirtes Salz dieser Basen bringt. — Die *Indigweifs-Bittererde*, durch Bittersalz erhalten, fällt, wegen geringer Löslichkeit, zum Theil in weifser Gestalt nieder, bleibt zum Theil mit gelber Farbe im Wasser gelöst; bläut sich an der Luft. — Die *Indigweifs-Alaunerde* ist weifs, bläut sich schnell auf dem Filter, und stellt dann nach dem Trocknen ein dunkelblaues, im Sonnenlichte krystallisch flimmerndes Pulver dar, aus welchem sich das Indigblau besonders leicht sublimiren lässt, während eine graue Erde bleibt. BERZELIUS.

Das *Indigweifs-Manganoxydul* ist schmutziggrün; es lässt nach dem Trocknen an der Luft beim Erhitzen kein Indigblau sublimiren. BERZELIUS. — *Indigweifs-Zinnoxydul* ist weifs, bläut sich schnell an der Luft, und gibt dann beim Erhitzen sublimirtes Indigblau. BERZELIUS. — *Indigweifs-Bleioxyd* ist weifs, etwas krystallisch, bläut sich schnell an der Luft, und verpufft dann beim Erhitzen gelinde, unter Reduction von Blei. — *Indigweifs-Eisenoxydul* ist weifs, bläut sich schnell an der Luft und liefert dann beim Erhitzen kein sublimirtes Indigblau. — *Indigweifs-Kobaltoxydul* ist grasgrün und liefert nach dem Trocknen an der Luft beim Erhitzen kein sublimirtes Indigblau. — Salpetersaures Silberoxyd fällt aus dem wässrigen Indigweifs-Kali eine anfangs durchscheinende braune, dann schwarze Verbindung, die sich an der Luft nicht verändert und beim Erhitzen mit leiser Verpuffung sublimirtes Indigblau und reducirtes Silber liefert. BERZELIUS.

Das Indigweifs löst sich in *Weingeist*, LIEBIG, BERZELIUS. Die gelbe Lösung bläut sich an der Luft und lässt Indigblau fallen. BERZELIUS. — Löst sich in *Aether* mit gelber Farbe, die Lösung wird an der Luft grün, dann ins Purpurne spielend, setzt aber nicht eher krystallisches Indigblau ab, bis viel Aether verdunstet ist. BERZELIUS.

Phönicinschwefelsäure.

$$C^{32}N^2H^{10}S^2O^{10} = C^{32}N^2H^{10}O^4,2SO^3.$$

CRUM. *Ann. Phil.* Febr. 1823. — *Schw.* 38, 50.
BERZELIUS. *Lehrb.* 4. Aufl, 3, 70. — *Pogg.* 10, 139.
DUMAS. *N. Ann. Chim. Phys.* 2, 204. — *J. pr. Chem.* 24, 200. — *Pharm. Centr.* 1841, 598.
HÜFFELY.

Indigpurpur, *Phönicin*, *Purpurschwefelsäure*, *Acide sulfopurpurique.*

Bildet sich, wenn Schwefelsäure kurze Zeit oder nicht im Ueberschuss auf Indigblau wirkt. (VI, 414.)

Darstellung. 1. Man erhält 1 Th. Indigblau mit 8 bis 10 Th. Vitriolöl 3 Tage lang bei 50 – 60°, verdünnt mit Wasser, filtrirt die ausgeschiedene Phönicinschwefelsäure, wäscht mit verdünnter Salzsäure und trocknet im Oelbade bei 180 — 200°; die Temperatur darf 200° nicht überschreiten. DUMAS. — 2. Man schüttelt gepulverten durch Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure gereinigten Indigo mit 7 bis 8 Th. Vitriolöl, bis das Gemisch olivengrün geworden ist, verdünnt es mit sehr viel Wasser, sammelt die niederfallende Phönicinschwefelsäure auf dem Filter, wäscht es mit Wasser aus, welches im Verhältniss als die Schwefelsäure entfernt ist, sich immer mehr blau färbt, und verdampft die letzten Flüssigkeiten zur Trockne. CRUM. BERZELIUS wendet reines Indigblau an. — 3. Da das Ausziehen der Phönicinschwefelsäure auf dem Filter nach (1) sehr langsam erfolgt, und wenn man durch längere Einwirkung der Schwefelsäure das meiste Indigblau in Phönicinschwefelsäure verwandelt, das Wasser gar nicht durchs Filter geht, so lässt es sich reichlicher, jedoch unreiner, folgendermaafsen erhalten: Man schüttelt 1 Th. Indigpulver mit 10 Th. Vitriolöl in einer Flasche, bis die blaue Farbe, die der Indig anfangs verloren hatte, wieder völlig hergestellt ist, wozu bei + 7° 10 bis 12 Stunden, in der Sonnenwärme 3 Stunden, bei 38° 20 Minuten und bei 100° wenige Augenblicke nöthig sind, filtrirt die Lösung nach dem Versetzen mit viel Wasser, nimmt den Niederschlag vom Filter, wäscht ihn durch Subsidiren und Decanthiren mit Wasser, welches so viel Salmiak enthält, dass es nicht lösend auf die Phönicinschwefelsäure wirkt, lässt die Salmiaklösung auf dem Filter ablaufen, nimmt die Masse wieder vom Filter, vertheilt sie in viel Wasser, giefst die erhaltene Lösung nach 3 Tagen ab, erneuert das Wasser so lange, als sich noch Phönicinschwefelsäure löst, schlägt aus den decanthirten Lösungen die Phönicinschwefelsäure durch salzsaures Kali nieder, und wäscht den Niederschlag auf dem Filter so lange mit Wasser aus, als dieses hindurch zu laufen vermag. Die so erhaltene Phönicinschwefelsäure enthält wenig Kalisalz, aber viel erdige Materie, und ist nach dem Trocknen nicht mehr in Wasser löslich. CRUM.

HÄFFELY reibt 1 Th. feingepulverten Indigo mit 20 Th. englischem Vitriolöl zusammen und lässt einige Zeit stehen, bis ein Tropfen der anfangs blauen Lösung Wasser oder Papier violett färbt und mischt dann die Lösung mit viel Wasser; durch Erwärmen auf 40° wird die Einwirkung der Schwefelsäure beschleunigt. Bei weniger Vitriolöl mufs stärker erwärmt werden, bei nur 3 Th. Vitriolöl auf 1 Th. Indigo, wird diese nicht völlig in Phönicinschwefelsäure verwandelt. Mit rauchender Schwefelsäure lässt sich die richtige Dauer der Einwirkung nicht leicht treffen.

Eigenschaften. Blaue Masse, CRUM. Purpurrothes Pulver, BERZELIUS, DUMAS.

			DUMAS.
32 C	192	56,14	55,11
2 N	28	8,19	
10 H	10	2,92	3,0
2 SO^3	80	23,39	24,2
4 O	32	9,36	
$C^{32}N^2H^{10}O^4,2SO^3$	342	100,00	

Zersetzungen. 1. Löst sich leicht mit blauer Farbe in Vitriolöl, besonders in rauchendem, indem sie allmälig in Indigblauschwefelsäure übergeht. BERZELIUS.

2. Gibt mit viel Natronlauge eine gelbe Lösung, die sogleich mit Schwefelsäure von 66° B. versetzt, blau wird, nach 24 Stunden aber

bei dem Zusatz von Vitriolöl einen weifslichen Niederschlag ausscheidet. Gros-Renaud (*Dingl. pol. J.* 129, 288).

Nachtrag zu Indigschwefelsäure. Wird indigschwefelsaures Kali mit Wasser angerührt, so entsteht auf Zusatz von Natronlauge von 38° B. eine stark gelbe Lösung, worin ein schwarzer Niederschlag suspendirt ist, der auf dem Filter beim Auswaschen das Wasser blau färbt, um so stärker, je schwächer die alkalische Reaction wird. Wird die gelbe Lösung sammt dem Niederschlage sogleich mit Schwefelsäure versetzt, so entsteht eine blaue, nach 24 Stunden eine grüne, dann violette Flüssigkeit, die Wolle violett färbt; nach 48 Stunden entsteht mit Schwefelsäure eine intensiv rothe Flüssigkeit, die, mit kohlensaurem Natron bis zur schwach sauren Reaction versetzt, Wolle dunkel rosenroth bis amaranthroth färbt; durch Schwefelsäure wird der Wolle der Farbstoff entzogen, mit Natron liefert er eine gelbe Flüssigkeit, die nach 24 Stunden durch Schwefelsäure amaranthroth wird. Bei dreitägigem Einwirken von Natron auf Indigkarmin entsteht eine rothe Flüssigkeit mit einem braunen Niederschlag. Gros-Renaud.

3. Die Lösungen der phönicin-schwefelsauren Salze werden in der Wärme durch Hydrothion, aufserdem durch Eisenvitriol mit Kalk, so wie durch ätzende Alkalien zu gelben Flüssigkeiten reducirt, die sich an der Luft wieder bläuen und bei Zusatz anderer Salze das phönicin-schwefelsaure Salz unverändert wieder fallen lassen. Berzelius.

Verbindungen. Die Phönicinschwefelsäure löst sich in Wasser mit blauer Farbe.

Die *phönicin-schwefelsauren Salze* werden aus der wässrigen Säure durch Zusatz anderer Salze gefällt. Sie sind in trocknem Zustande roth, in wässriger Lösung blau; in Wasser sehr wenig löslich, leichter in Weingeist. Crum. Berzelius.

Phönicin-schwefelsaures Ammoniak entwickelt beim Erhitzen aufser schwefliger Säure und schwefligsaurem Ammoniak einen rothen Dampf, der ein dem Indigblau ähnliches Sublimat liefert, das an den untersten Kanten oft glänzend grün wie Canthharidenflügeldecken ist und sich beim Glätten braun färbt. Berzelius.

Phönicin-schwefelsaures Kali. Man fällt die wässrige Säure durch eine Lösung von essigsaurem Kali und wäscht den purpurnen flockigen Niederschlag zuerst mit wässrigem essigsaurem Kali, zuletzt mit Weingeist. Löst sich in 100 Th. Wasser. Hinterlässt beim Glühen 21,4 Proc. KO,SO^3, Dumas. (Die Formel $C^{32}N^2H^9KO^4.2SO^3 + 2Aq.$ fordert 21,9 Proc. KO,SO^3.)

Kochsalz fällt die nach 2. dargestellte Phönicin-Schwefelsäure aus der Lösung in der 60-fachen Menge Wasser, schwefelsaure Bittererde, schwefelsaures Zinkoxyd und Kupfervitriol aus der 2000-fachen, Eisenvitriol aus der 3000-fachen, salzsaurer Kalk und Alaun aus der 8000-fachen Menge Wasser. Crum.

Sättigt man die schwefelsaure Indigtinctur mit kohlensaurem Kalk und wäscht den Niederschlag aus, so bleibt ein rothes Gemenge von Gyps und phönicin-schwefelsaurem Kalk; zersetzt man ersteren durch Digestion mit kohlensaurem Kali und zieht den entstandenen kohlensauren Kalk mit Salzsäure aus, so lässt sich aus dem dunkelrothen Rückstande durch viel kochenden Weingeist der phönicin-schwefelsaure Kalk ausziehen. Berzelius.

Die Phönicinschwefelsäure bildet mit Weingeist eine blaue Lösung. Crum.

Isatan.

$C^{32}N^2H^{12}O^6$.*)

LAURENT. *Rev. scient.* 10, 298. — *J. pr. Chem.* 28, 346.

Isatane.

Entsteht zuweilen beim Kochen von Bisulfisathyd mit 2-fach-schwefligsaurem Ammoniak als weifses Pulver, welches, wenn die gewöhnlich bei der gleichen Behandlung des Sulfisathyds entstehenden Nadeln eingemengt sind, mit ziemlich viel Weingeist gekocht werden mufs; der Rest, in mehr kochendem Weingeist gelöst, liefert beim Erkalten Krystalle, welche unter dem Mikroskop, je nach der Seite, welche man betrachtet, als rectangulär oder als zugespitzte Ovale erscheinen.

			LAURENT.
32 C	192	68,57	68,72
2 N	28	10,00	10,50
12 H	12	4,28	4,36
6 O	48	17,15	16,42
$C^{32}N^2H^{12}O^6$	280	100,00	100,00

Färbt sich, bis zum Schmelzen erhitzt, braunroth und gibt ein Gemenge von Isatin und Indin ($3C^{32}N^2H^{12}O^6 = 2C^{16}NH^5O^4 + 2C^{32}N^2H^{12}O^4 + 2HO$). — Wird durch kochende Salpetersäure zersetzt unter Bildung eines dem Nitrindin ähnlichen violetten Pulvers. — Löst sich in weingeistigem Kali mit gelber Farbe, aus der Lösung wird durch Wasser Hydrindin gefällt; Salzsäure fällt daraus ein Gemenge von Isatin mit einer harzartigen Substanz.

Löst sich sehr wenig in Weingeist.

Isathyd.

$C^{32}N^2H^{12}O^8 = 2C^{16}NH^5O^4,H^2$.**)

ERDMANN (1841). *J. pr. Chem.* 24, 15. — *Pharm. Centr.* 1841, 710.
LAURENT. *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 382. — *J. pr. Chem.* 25, 436. — *Pharm. Centr.* 1842, 248. — *Compt. Chim.* 1849, 203. — *Ann. Pharm.* 72, 282.

Isatyd.

Bildung. Beim Einwirken desoxydirender Mittel auf Isatin, z. B. von Wasserstoff im Ausscheidungszustand, von Hydrothion ($2C^{16}NH^5O^4 + 2HS = C^{32}N^2H^{12}O^8 + 2S$).

Darstellung. 1. Man erwärmt in einem Kolben gepulvertes Isatin und ein Zinkblech mit viel Wasser und wenig Schwefelsäure; im Verhältniss, als sich das Isatin auflöst, nimmt es den freiwerdenden Wasserstoff auf und liefert pulverförmiges Isathyd, welches mit Wasser gewaschen und mit Weingeist gekocht wird, durch welchen das etwa noch unveränderte Isatin ausgezogen wird. LAURENT. — 2. a. Isatin löst

*) = 2 At. Indigblau + 2HO.
**) = 2 At. Isatin + 2H.

sich in warmem Hydrothionammoniak völlig auf; beim Erkalten scheidet sich ein weifses, oder schwach gelbliches, oder röthliches Pulver aus, das nach dem Auswaschen ganz schwefelfrei ist und beim Trocknen blassröthlich wird. ERDMANN. — b. Man fügt zur Lösung von Isatin in heifsem Weingeist etwas Zweifach-Hydrothionammoniak und lässt das Gemisch in einem verschlossenen Gefäfse stehen; es scheiden sich nach einigen Minuten kleine weifse Schuppen aus, deren Menge während einigen Tagen zunimmt. Nach acht Tagen wird der grauweifse Niederschlag auf dem Filter mit Weingeist gewaschen und aus dem getrockneten Rückstand der eingemengte Schwefel durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen. LAURENT.

Eigenschaften. Nach 2. b. weifse, etwas gräuliche Krystallblättchen, unter dem Mikroskop als schiefe rectanguläre Säulen erscheinend, LAURENT; nach 1. blassröthliches, wenig krystallisches Pulver. ERDMANN. Geschmacklos und geruchlos. LAURENT.

			ERDMANN.				LAURENT.	
							nach 2. b.	nach 1.
32 C	192	64,86	68,38	68,14	67,60	66,96	65,28	64,6
2 N	28	9,46					9,50	
12 H	12	4,05	4,34	4,42	4,39	4,37	4,10	4,0
8 O	64	21,63					21,12	
$C^{32}N^2H^{12}O^8$	296	100,00					100,00	

ERDMANN untersuchte das nach 2. a. bei verschiedenen Bereitungen erhaltene Isathyd; Er stellte dafür die Formel $C^{16}NH^6O^3 (= C^{32}N^2H^{12}O^6)$ auf, welche 68,57 Proc. C und 4,28 Proc. H verlangt. — Verhält sich nach LAURENT's Formel zu Isatin wie Indigweifs zu Indigblau.

Zersetzungen. 1. Erweicht beim Erhitzen und wird dann violettbraun (Gemenge von Indin und Isatin? GERHARDT); bei weiterem Erhitzen, bis es halb geschmolzen ist, zersetzt es sich und liefert einen in Weingeist löslichen Körper, welcher beim Verdunsten der Lösung rothbraune Krystalle liefert, die sich in Kali lösen und durch Säuren unverändert wieder abgeschieden werden. LAURENT. Zersetzt sich beim Erhitzen im Röhrchen und lässt schwer verbrennliche Kohle; brennt an der Luft mit leuchtender Flamme. — 2. Wird durch kochende *Salpetersäure* zersetzt, indem sich zuerst ein violettes Pulver bildet (wohl Nitrindin), welches sich bei längerem Kochen löst und dann bei Zusatz von Wasser gelbe Flocken gibt. — 3. Gibt mit weingeistigem Kali Isatinsäure und Indin, welches bei weiterer Einwirkung Hydrindin, Flavindin und andere Zersetzungsproducte liefert. ($2C^{32}N^2H^{12}O^8 + 3KO,HO = 2C^{16}NH^6KO^6 + C^{32}N^2H^9KO^4 + 6HO$.) (Vergl. GERHARDT *Lehrb.* 3, 609.) LAURENT erhielt beim Behandeln von Isathyd mit weingeistigem Kali eine schön rosenrothe Flüssigkeit, aus welcher Salzsäure Isatin und Hydrindin ausschied (VI, 456); bei einem zweiten Versuche schied die Lösung schwarze Krystalle von Indinkalium aus; bei einem dritten Versuche schied sich beim Erhitzen der Lösung unter Zusatz von Wasser ein schmutzig rosenrothes Oel ab und aus der Flüssigkeit fällte Salzsäure Isatin. — ERDMANN erhielt beim Behandeln mit Kali eine dunkelrothe Lösung, die sich beim Erwärmen

entfärbte und beim Erkalten ein krystallisirtes Salz lieferte; mit Salzsäure gab sie gelbe Flocken.

Löst sich kaum in Wasser.

Löst sich sehr wenig in kochendem Weingeist und Aether.

Bibromisathyd.

$$C^{32}Br^4H^8O^8 = C^{42}Br^4H^6O^8,2H.$$

ERDMANN (1841). *J. pr. Chem.* 22, 260 u. 262.

Wird aus Bibromisatin dargestellt wie Bichlorisathyd aus Bichlorisatin (VI, 468).

Blassgelb, wird beim Trocknen bei 100° rosenroth ohne Gewichtsverlust.

	bei 100°		ERDMANN.
32 C	192	31,37	32,42
2 N	28	4,57	
4 Br	320	52,29	
8 H	8	1,31	1,91
8 O	64	10,46	
$C^{32}N^2Br^4H^8O^8$	612	100,00	

Verliert über 100° erhitzt Wasser und wird braun. Zerfällt noch unter 220° in Bromisatin, Bibromindin und Wasser.

Chlorisathyd.

$$C^{32}N^2Cl^2H^{10}O^8 = C^{32}N^2Cl^2H^8O^8,H^2.$$

ERDMANN (1839). *Ann. Pharm.* 33, 129. — *J. pr. Chem.* 22, 260; 24, 6. — *Pharm. Centr.* 1840, 116; 1841, 210.

LAURENT. *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 382. — *J. pr. Chem.* 25, 436.

Chlorisathydase.

Bildung. Beim Einwirken von Hydrothionammoniak auf Chlorisatin.

Darstellung. Man löst Chlorisatin in Hydrothionammoniak und lässt in einem verschlossenen Gefäſse stehen; nach einiger Zeit, schneller beim Erwärmen, trübt sich die Flüssigkeit und scheidet einen röthlich- oder gelblich-weiſsen Niederschlag aus, der schnell mit luftfreiem Wasser gewaschen wird. (Wenn das Hydrothionammoniak nicht frisch bereitet ist und freies Ammoniak hält, zieht die Farbe des Niederschlags ins Violette.

Eigenschaften. Weiſsliches Pulver, das sich bei 120° röthlich färbt, ohne sein Gewicht zu verändern. Scheidet sich beim Erkalten der kochenden weingeistigen Lösung in Krystallrinden aus.

			ERDMANN.	LAURENT.
32 C	192	52,63	52,23	52,05
2 N	28	7,67		7,56
2 Cl	70,8	19,40		
10 H	10	2,74	2,89	2,80
8 O	64	17,56		
$C^{32}N^2Cl^2H^{10}O^8$	361,8	100,00		

Zersetzungen. 1. Fängt bei 180° an Wasser abzugeben, bei 200° entweicht mehr, aber erst über 200° hört die Wasserentwicklung auf. Bei vorsichtigem Erhitzen im Vacuum auf 220° sublimiren Krystalle von Chlorisatin und der Rückstand ist ein Gemenge von Chlorisatin und Chlorindin mit etwas unzersetztem Chlorisathyd. ($2C^{32}N^2Cl^2H^{10}O^8 = 2C^{16}NClH^4O^4 + C^{32}N^2Cl^2H^8O^4 + 4HO$). — 2. Wird, in Wasser vertheilt, durch Chlorgas wenig verändert, färbt sich nur etwas röthlich oder blass violett. — 3. Gibt beim Erwärmen mit *Kalilauge* Chlorisatinsäure, Chlorindin und Chlorisathydsäure; es wird dabei weder Sauerstoff absorbirt, noch ein Gas entwickelt. — 4. Wird durch *Aetzammoniak* geröthet und löst sich in der Wärme theilweise zur rothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten ein rothes Pulver absetzt. — 5. Löst sich in warmem Hydrothionkali reichlich auf, die Lösung setzt beim Erkalten ein Pulver ab, welches unverändertes Chlorisathyd zu sein scheint.

Das Chlorisathyd löst sich nicht in kaltem Wasser, sehr wenig in heifsem.

Löst sich wenig in kochendem Weingeist.

Chlorisathydsäure.

$C^{32}N^2Cl^2H^{12}O^8$? *)

ERDMANN. *J. pr. Chem.* 22, 257. — *Pharm. Centr.* 1841, 212.

b *Chlorisatinsäure.*

Chlorisathyd löst sich in warmer Kalilauge leicht mit gelblicher Farbe, beim Erkalten scheidet sich chlorisatinsaures Kali aus, die Mutterlauge gibt mit Salzsäure einen hellgelben Niederschlag, welcher sich in kochendem Wasser gröfstentheils löst, indem Chlorindin zurückbleibt; durch Fällen mit Salzsäure wird der Niederschlag noch reiner gelb erhalten und löst sich dann fast völlig in kochendem Wasser. Die wässrige Lösung scheidet beim Erkalten die Chlorisathydsäure als citronengelbes Pulver aus.

Das durch Auflösen der Chlorisathydsäure in Kalilauge erhaltene Salz wird durch langsames Verdunsten nur undeutlich krystallisch erhalten, bei stärkerem Abdampfen scheidet es sich in halbflüssigen Flocken oder als dickes Oel ab. Nach dem Auspressen, Sättigen des anhängenden Kali's mit Kohlensäure und Auflösen in Weingeist gibt seine wässrige Lösung mit essigsaurem Bleioxyd, Kupfervitriol und Chlorbaryum gelbe Niederschläge, die sich in der Kälte nicht verändern, beim Erwärmen in der darüber stehenden Flüssigkeit auflösen und sich beim Erkalten pulvrig wieder ausscheiden.

*) = Chlorisathyd + 2HO ?

Sulfochlorisatin.

ERDMANN (1841). *J. pr. Chem.* 22, 260; 24, 6. — *Pharm. Centr.* 1841, 209.

Bildung. Beim Einwirken von Hydrothion auf Chlorisatin.

Darstellung. Man leitet Hydrothion durch weingeistiges Chlorisatin; es entsteht ein weifser Niederschlag, welcher sich beim Verdünnen der mit Hydrothion gesättigten Flüssigkeit noch vermehrt und von etwa eingemengtem Schwefel durch Schwefelkohlenstoff befreit wird.

I.			II.			ERDMANN.
32 C	192	41,67	32 C	192	44,66	41,70
2 N	28	6,08	2 N	28	6,67	
2 Cl	70,8	15,36	2 Cl	70,8	16,51	
10 H	10	2,17	10 H	10	2,33	2,37
10 S	160	34,72	8 S	128	29,83	31,09
$C^{32}N^2Cl^2H^{10}S^{10}$	460,8	100,00	$C^{32}N^2Cl^2H^{10}S^8$	428,8	100,00	

Die Berechnung I. ist nach ERDMANN, die II. nach GERHARD. Vergl. LAURENT, *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 382.

Bichlorisathyd.

$$C^{32}N^2Cl^4H^8O^8 = C^{32}N^2Cl^4H^6O^8,H^2.$$

ERDMANN (1839). *Ann. Pharm.* 33, 129. — *J. pr. Chem.* 22, 260; 24, 9. — *Pharm. Centr.* 1840, 116; 1841, 210.
LAURENT. *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 481.

Chlorisathydèse.

Bildung. Beim Einwirken von Hydrothionammoniak auf Bichlorisatin (VI, 466).

Darstellung. Aus Bichlorisatin wie Chlorisathyd aus Chlorisatin.

Eigenschaften. Wie die des Chlorisathyd's. Wird bei 120° blass rosenroth.

			ERDMANN.
32 C	192	44,28	44,70
2 N	28	6,46	
4 Cl	141,6	32,66	
8 H	8	1,84	2,16
8 O	64	14,76	
$C^{32}N^2Cl^4H^8O^8$	433,6	100,00	

Zersetzungen. 1. Zerfällt noch unter 220° in Bichlorisatin, Bichlorindin und Wasser. — 2. Löst sich in warmer Kalilauge auch bei abgehaltener Luft und ohne Ammoniakentwicklung zur gelben Flüssigkeit, aus welcher beim Erkalten bichlorisathydsaures Kali krystallisirt; aus der Mutterlauge wird durch Salzsäure ein Gemenge von Bichlorisathydsäure und Bichlorindin gefällt und das Filtrat hiervon färbt sich beim Erhitzen dunkel orangeroth und setzt beim Erkalten Bichlorisatin ab. — 3. Wird durch kaltes Aetzammoniak in der Kälte geröthet; beim Erwärmen löst es sich theilweise zur rothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten ein rothes Pulver absetzt.

Bichlorisathyd löst sich nicht in kaltem, sehr wenig in kochendem Wasser.

Löst sich nicht in kaltem, nur in kochendem Weingeist.

Bichlorisathydsäure.

ERDMANN. *J. pr. Chem.* 22, 267. — *Pharm. Centr.* 1841, 213.

b *Bichlorisatinsäure.*

Bildung. Beim Einwirken von Kali auf Bichlorisathyd.

Darstellung. Die beim Erwärmen von Bichlorisathyd mit Kalilauge erhaltene gelbe Lösung wird mit Essigsäure versetzt, der Niederschlag in Kalilauge gelöst und die Lösung durch Salzsäure gefällt. (Wird die Lösung des Bichlorisathyds in Kalilauge statt mit Essigsäure mit Salzsäure gefällt, so mischt sich etwas Bichlorisatin bei und der Niederschlag gibt mit Kalilauge eine dunkel orangerothe Lösung.)

Eigenschaften. Hellgelbes Pulver, in kochendem Wasser löslich.

			ERDMANN.	
			a.	b.
32 C	192	44,08	44,38	45,4
2 N	28	6,43		
4 Cl	141,6	32,50		
10 H	10	2,30	2,40	2,3
8 O	64	14,69		
$C^{32}N^2Cl^4H^{10}O^8$	435,6	100,00		

Das *Kalisalz* bildet dem bichlorisatinsauren Kali sehr ähnliche gelbe Krystallschuppen. Löst sich leicht in Wasser und Weingeist.

Die wässrige Lösung gibt mit essigsaurem Kupferoxyd nach einiger Zeit gelbe Flocken, die sich in kochendem Wasser lösen und beim Erkalten krystallisiren, mit Bleizucker gelbe Flocken, die sich in kochendem Wasser lösen und beim Erkalten als Pulver niederfallen, mit salpetersaurem Silberoxyd gelbe Flocken, die beim Sieden bräunlich werden.

Sulfisathyd.

$$C^{32}N^2H^{12}S^2O^6 = C^{32}N^2H^{10}S^2O^6,2H \text{ oder } C^{32}N^2H^{10}S^2O^4,2HO.$$

LAURENT (1841). *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 463. — *J. pr. Chem.* 25, 438. — *Pharm. Centr.* 1842, 250.

Sulfasathyd.

Bildung. Beim Einwirken von Kali auf Bisulfisathyd.

Darstellung. Man giefst in eine weingeistige Lösung von Bisulfisathyd tropfenweise Kalilauge; die Flüssigkeit färbt sich sogleich roth und gibt nach einigen Secunden einen weifsen krystallischen Niederschlag. Dieser wird nach 24 Stunden auf dem Filter mit ko-

chendem Weingeist gewaschen und getrocknet. (Er zeigt gewöhnlich einen schwachen Stich ins Rosenrothe, der durch etwas Indin bewirkt wird, dessen Bildung schwer zu vermeiden ist, und welches oft so viel beträgt, dass das Product zur Darstellung von Sulfisathyd nicht zu gebrauchen ist.

Eigenschaften. Weifses, krystallisches, geruchloses und geschmackloses Pulver, krystallisirt aus heifsem Weingeist in mikroskopischen rechtwinkligen Schuppen.

	bei 100°		LAURENT.
32 C	192	61,53	61,70
2 N	28	8,97	9,24
12 H	12	3,85	3,90
2 S	32	10,25	11,04
6 O	48	15,39	14,12
$C^{32}N^2H^{12}S^2O^6$	312	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim Erhitzen, wird roth, zersetzt sich unter Aufblähen, indem sich Hydrothion entwickelt und ein rosenrothes Oel und eine in Nadeln krystallisirende Substanz entweichen; zuletzt bleibt voluminose Kohle. — 2. Wird durch Salpetersäure in ein violettes Pulver verwandelt, welches wohl Nitrindin ist; die Flüssigkeit hält Schwefelsäure. — 3. Wird von kalter Kalilauge zersetzt unter Bildung verschiedener Producte unter denen sich Indin befindet; die Flüssigkeit entwickelt mit Salzsäure Hydrothion und gibt einen Niederschlag, welcher aus Schwefel und etwas einer röthlichen Materie besteht. Beim Behandeln mit warmer Kalilauge entsteht Hydrindin.

Das Sulfisathyd löst sich nicht in Wasser. Kochender Weingeist löst nur Spuren, welche beim Erkalten in kleinen Krystallschuppen anschiefsen. Löst sich in Aether nicht mehr als in Weingeist.

Bisulfisathyd.

$$C^{32}N^2H^{12}S^4O^4 = C^{32}N^2H^{10}S^4O^4,2H \text{ oder } C^{32}N^2H^{10}S^2O^4,2HS.$$

ERDMANN (1841). *J. pr. Chem.* 24, 16. — *Pharm. Centr.* 1841, 711.
LAURENT. *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 463. — *J. pr. Chem.* 25, 438. — *Pharm. Centr.* 1842, 249. — *Compt. rend.* 14, 492. — *Rev. scient.* 10, 298. — *J. pr. Chem.* 28, 346.

Sulfisatin. Sulfésathyd.

Bildung. Beim Einwirken von Hydrothion auf Isatin.

Darstellung. Man leitet Hydrothion durch eine kochende concentrirte weingeistige Lösung von Isatin; die Flüssigkeit wird blassgelb und gibt einen krystallischen Bodensatz, welcher beim Erkalten zunimmt und aus mikroskopischen Schwefelkrystallen und Schuppen (wohl von Isathyd) besteht; die Flüssigkeit wird 8 Tage hingestellt, damit der meiste Schwefel herauskrystallisirt, abgegossen, mit wenig Wasser versetzt, der entstandene Niederschlag beseitigt, weil er noch Schwefel enthält und darauf mit mehr Wasser geschüttelt, welches das Bisulfisathyd als braungrauen harzigen Niederschlag ausfällt.

LAURENT. ERDMANN fällte die von dem durch Einleiten von Hydrothion erhaltenen Niederschlag getrennte Flüssigkeit sogleich mit Wasser aus; die ausgeschiedenen gelbweifsen Flocken vereinigten sich beim Erhitzen zu bräunlichen Klumpen.

Eigenschaften. Nach dem Trocknen gelbgraues, geschmackloses und geruchloses Pulver. Krystallisirt weder beim Erkalten, noch beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen oder ätherischen Lösung. LAURENT. Wird beim Trocknen immer bei 110° bläulich oder ziegelroth; war die Flüssigkeit vor dem Vermischen mit Wasser längere Zeit der Luft ausgesetzt, so ist der Niederschlag braunroth. ERDMANN.

			ERDMANN.	LAURENT.
32 C	192	58,54	53,51	57,64
2 N	28	8,53		
12 H	12	3,66	3,40	3,81
4 S	64	19,51	24,49	20,10
4 O	32	9,76		
$C^{32}N^2H^{12}S^4O^4$	328	100,00		

ERDMANN legt auf seine Analyse wenig Werth. LAURENT erhielt zu wenig Kohlenstoff, weil noch etwas Schwefel eingemengt war.

Zersetzungen. 1. Schwillt beim Erhitzen im Glasrohre stark an und schmilzt unter Entwicklung von Hydrothion, zugleich entweicht ein braunes Oel und ein nadelförmiges Sublimat und es bleibt voluminose Kohle. — 2. Bläht sich beim Kochen mit starker Salpetersäure auf, entwickelt Untersalpetersäure und löst sich auf; aus der Lösung fällt Wasser gelbe Flocken. In kochender Salpetersäure, die mit gleich viel Wasser verdünnt ist, bläht es sich auf unter Entwicklung salpetriger Dämpfe; behandelt man nach einigen Minuten die rothbraune aufgeblähte Masse mit Weingeist, so nimmt dieser eine röthliche Materie auf, die nicht in Wasser, aber in Kali löslich ist und durch Säuren daraus gefällt wird, der in Weingeist unlösliche Theil löst sich in Kali, welches beim Neutralisiren mit Säuren einen weifsen, in Wasser unlöslichen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag gibt. Die beim Einwirken der Salpetersäure erhaltene Flüssigkeit hält Schwefelsäure, keine Oxalsäure. — 3. *Brom* wirkt heftig auf Bisulfisathyd unter Entwicklung von Bromschwefel und Hydrobrom und gibt eine weiche Masse, welche Bromindin, eine pomeranzengelbe krystallische Materie und wenig Harz hält. — 4. *Vitriolöl* löst Bisulfisathyd bei gelindem Erwärmen, die rothe Lösung wird durch Wasser nicht gefällt, durch Kali ohne Fällung grün gefärbt. — 5. Beim Behandeln mit *Kali* entstehen Sulfisathyd und verschiedene andere Producte (unter andern Indin), die sich aber nicht willkürlich hervorbringen lassen. (Nach ERDMANN setzt die Lösung ein krystallisches Salz ab.) Aehnlich verhält sich Ammoniak. — Mit 2-fach schwefligsaurem Ammoniak entstehen verschiedene Producte, unter andern Isatan und sulfisatanigsaures Ammoniak.

Bisulfisathyd löst sich nicht in kochendem Wasser, sehr leicht in warmem Weingeist und Aether.

Sulfisatanige Säure.

$$C^{16}NH^7S^2O^8 = C^{16}NH^7O^4,2SO^2 ?$$

LAURENT (1843). *Rev. scient.* 10, 298. — *J. pr. Chem.* 28, 346.

Acide sulfisataneux.

Bildung. Beim Behandeln von Bisulfisathyd mit 2-fach-schwefligsaurem Ammoniak.

Darstellung. Man kocht eine Lösung von Bisulfisathyd in wenig Weingeist mit 2-fach-schwefligsaurem Ammoniak, wobei die anfangs klare Flüssigkeit, die einen reichlichen gräulichen Niederschlag absetzt, abfiltrirt wird; das Filtrat, zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und behutsam verdunstet, gibt weifse Krystalle von sulfisatanigsaurem Ammoniak. Diese werden in Weingeist gelöst, die Lösung mit weingeistiger Platinlösung versetzt, der Platinsalmiak abfiltrirt und aus der Flüssigkeit das überschüssige Platin durch Hydrothion ausgefällt, worauf beim Eindampfen die Säure krystallisirt.

Eigenschaften. Kleine blättrige Nadeln.

			LAURENT.
16 C	96	45,07	43,5
N	14	6,57	
7 H	7	3,29	3,6
2 S	32	15,02	
8 O	64	30,05	
$C^{16}NH^7S^2O^8$	213	100,00	

LAURENT hatte zu geringe Mengen, um die Substanz gehörig reinigen zu können.

Sulfisatanigsaures Ammoniak. Darstellung s. oben. Wenn die Lösung nicht gehörig krystallisiren will, wird sie nochmals zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Weingeist ausgekocht, woraus das Salz in kleinen Säulen anschiefst, die aus Wasser durch freiwilliges Verdunsten umkrystallisirt werden. Grofse, blassgelbe, gerade rectanguläre Tafeln, an denen eine Seite durch 2 unter 93° gegen einander geneigte Flächen ersetzt ist. Verliert, im Vacuum getrocknet, bei 100° 7,43 Proc. Wasser (= 2 At.).

		krystallisirt.	LAURENT.
16 C	96	38,72	39,9
2 N	28	11,29	10,8
10 H	10	4,03	4,1
2 S	32	12,90	14,2
8 O	64	25,80	24,6
2 HO	18	7,26	7,4
$C^{16}NH^6(NH^4)O^8 + 2Aq.$	248	100,00	

Entwickelt mit Salzsäure kein Hydrothion und gibt auch keine Fällung. Wird Chlor durch die wässrige Lösung geleitet, so entsteht keine Schwefelsäure. Beim Abdampfen der Flüssigkeit erhält man Nadeln. — Das sulfisatanigsaure Ammoniak löst sich leicht in Wasser, etwas weniger in Weingeist.

Imasatin.

$$C^{32}N^3H^{11}O^6 = C^{32}N^2AdH^9O^4,O^2 ?$$

LAURENT (1842). *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 486. — *J. pr. Chem.* 25, 458. — *Pharm. Centr.* 1842, 260. — *Rev. scient.* 14, 364; 18, 464. — *J. pr. Chem.* 35, 114.

Bildung. Beim Einwirken von wässrigem Ammoniak auf weingeistiges Isatin. ($2C^{16}NH^5O^4 + NH^3 = C^{32}N^3H^{11}O^6 + 2HO$.)

Darstellung. Sättigt man gewöhnlichen Weingeist mit Isatin, fügt noch etwas Isatin hinzu und versetzt mit wässrigem Ammoniak, so entsteht eine schön rothe Lösung, welche isatinsaures Ammoniak zu halten scheint; wird sie sogleich zum Kochen erhitzt, so entsteht ein brauner, weicher harziger Niederschlag, einige Tage bei 40—50° sich selbst überlassen, gibt sie einen grauen krystallischen Niederschlag oder runde braune Körner. Das Ausgeschiedene wird zur Reinigung mit Kali unter Zusatz von Wasser gekocht und zur Lösung Salmiak gesetzt, worauf sogleich ein gelblicher Niederschlag entsteht, welcher etwas zusammenbackt; man decanthirt, löst den Niederschlag in heifsem Weingeist und lässt die Lösung erkalten. Wird der Niederschlag mit der Flüssigkeit, woraus er sich ausgeschieden hat, zum Kochen erhitzt, so wird er körnig und unlöslich in Weingeist. (Früher löste LAURENT den Niederschlag in möglichst wenig Kali in der Wärme, verdünnte die Lösung mit Weingeist und neutralisirte die noch warme Flüssigkeit mit Salzsäure; beim Erkalten setzte sich das Imasatin in undeutlichen Krystallkörnern ab.

Eigenschaften. Gelbliche kurze Säulen.

			LAURENT.
32 C	192	65,53	64,99
3 N	42	14,33	14,40
11 H	11	3,75	3,93
6 O	48	16,39	16,68
$C^{32}N^{3}H^{11}O^{6}$	293	100,00	100,00

Die untersuchte Substanz war auf die frühere Weise gereinigt.

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim Erhitzen, indem Ammoniak entweicht und sehr spitze, oft zu Nadeln verlängerte Rhomben sublimiren; lässt viel Kohle. — 2. Löst sich in kochender Salpetersäure unter Zersetzung; die Lösung, mit Wasser verdünnt, setzt reichliche gelbe Flocken ab. — 3. Löst sich in Vitriolöl; beim Vermischen mit Wasser gibt die Lösung einen weifsen gallertartigen Niederschlag, wenn sie aber an der Luft allmälig Feuchtigkeit anzieht, so setzt sie, wie es scheint, unverändertes Imasatin in strahligen Körnern ab. — 4. Entwickelt mit Brom Hydrobromdämpfe und gibt eine gelbe, in Weingeist ziemlich lösliche Materie. — 5. Wird von kochender Salzsäure nicht zersetzt. — Gibt weder mit Alkalien noch mit Säuren Isatin.

Verbindungen. Löst sich nicht in Wasser. — Löst sich in Kali mit bräunlicher Farbe und wird durch Säuren oder Salmiak daraus gefällt; der frisch gefällte Niederschlag ist in Ammoniak löslich, nach dem Trocknen und Krystallisiren nicht mehr. Die ammoniakalische Lösung gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag, welcher 25,5 bis 28 Proc. Silber hält [die Formel $C^{32}N^{3}H^{10}AgO^{6}$ verlangt 27 Proc. L.]; und durch Salzsäure zersetzt mit Weingeist und Platinlösung einen Niederschlag gibt, welcher 12 Proc. Platin hält. Die kalische Lösung des Imasatins gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag, welcher 39 bis 40 Proc. Silber hält.

Löst sich sehr wenig in kochendem Weingeist, nicht in Aether.

Bibromimasatin.

$$C^{32}N^3Br^4H^7O^6 = C^{32}N^2Br^4AdH^5O^4,O^2.$$

LAURENT (1841). *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 497. — *J. pr. Chem.*

Imabromisatinèse. Imabibromisatin.

Bildung und Darstellung. Man erhitzt Bibromisatin mit überschüssigem absolutem Weingeist zum Kochen und leitet einen Strom trocknes Ammoniakgas hindurch; die Lösung setzt beim Erkalten zuerst Bibromisatin als ein aus mikroskopischen rothgelben Nadeln bestehendes Pulver ab, später scheidet sich ein rötheres Pulver aus, weſshalb der erste Absatz schnell abfiltrirt werden muſs.

			LAURENT.
32 C	192	31,52	31,3
3 N	42	6,90	7,4
4 Br	320	52,55	
7 H	7	1,15	1,4
6 O	48	7,88	
$C^{32}N^3Br^4H^7O^6$	609	100,00	

Zersetzt sich in der Hitze unter Sublimation von Nadeln. Löst sich in Kali ohne Ammoniakentwicklung; Säuren fällen daraus einen weiſsen gallertartigen Körper. Die kalische Lösung mit ammoniakalischem salpetersauren Silberoxyd gemischt, gibt einen Niederschlag, welcher 24 Proc. Silber hält, also wohl Bibromimasatinargentammonium $= C^{32}N^3Br^4H^5(NAgH^3)^2O^6$ ist, welches 25 Proc. Silber verlangt.

Chlorimasatin.

$$C^{32}N^3Cl^2H^9O^6 = C^{32}N^2AdCl^2H^7O^4,O^2 ?$$

LAURENT (1841). *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 495.

Bildung und Darstellung. Chlorisatin löst sich leicht in einem kochenden Gemisch von Weingeist und Ammoniak. Die Lösung setzt nach 2 Tagen gelbbraune Körner ab; die davon abgegossene Flüssigkeit gibt mit Wasser einen blassgelben Niederschlag, welcher abfiltrirt und mit Weingeist ausgekocht wird, wobei Chlorimasatin als röthliches Pulver bleibt. Dieses scheint mit den zuerst ausgeschiedenen Körnern identisch zu sein. Das Filtrat des pulvrigen Chlorimasatins gibt mit Salzsäure einen rothbraunen harzigen Niederschlag und die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit beim Abdampfen einen gelben, zum Theil krystallischen, zum Theil harzigen Rückstand; beide sind Gemenge von Chlorisatin, Chlorimasatin und Chlorimasatinsäure.

Eigenschaften. Dem Imasatin sehr ähnlich.

			LAURENT.
32 C	192	53,07	52,5
3 N	42	11,61	
2 Cl	70,8	19,57	
9 H	9	2,49	2,7
6 O	48	13,26	
$C^{32}N^3Cl^2H^9O^6$	361,8	100,00	

Löst sich in Kali ohne Ammoniakentwicklung, die Lösung gibt mit Säuren einen weifsen gallertartigen Niederschlag.

Isamsäure.

$C^{32}N^{3}H^{13}O^{8} = C^{32}N^{2}AdH^{11}O^{4},O^{4}$.

Laurent (1841). *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 490. — *J. pr. Chem.* 25, 462. — *Pharm. Centr.* 1841, 262.

Imasatinsäure, Isaminsäure, Isatinaminsäure, Acide isamique, imasatique, rubindénique.

Bildung. Beim Einwirken von Ammoniak auf Isatin in der Wärme, indem das zuerst entstandene isatinsaure Ammoniak sich in isamsaures verwandelt. ($2C^{16}NH^{6}(NH^{4})O^{6} = C^{32}N^{3}H^{12}(NH^{4})O^{8} + 4HO$.)

Darstellung. 1. Man lässt wässriges Ammoniak auf Isatin bei mäfsiger Wärme einwirken, wobei sich Imasatin abscheidet, dampft die filtrirte Lösung ein, und versetzt sie mit Salzsäure, wodurch ein rother Niederschlag entsteht, der aus Isamsäure besteht, die besonders, wenn wenig Salzsäure angewendet war, mit Amasatin gemengt ist und daher mit möglichst wenig verdünntem Ammoniak behandelt wird, welches die Isamsäure löst und gewöhnlich ein Gemenge von Amasatin und Isatin lässt. Die ammoniakalische Lösung wird mit Salzsäure neutralisirt, welche sogleich oder nach einigen Minuten die Säure als lebhaft rothen Niederschlag fällt, der auf dem Filter mit möglichst wenig Wasser gewaschen und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt wird. — 2. Besser sättigt man wässriges Kali mit Isatin, dampft zur Trockne ab, löst in Weingeist und mischt eine warme, sehr concentrirte Lösung von schwefelsaurem Ammoniak hinzu (dieses mufs mehr als 1 At. auf 1 At. Isatin betragen). Man filtrirt vom ausgeschiedenen schwefelsauren Kali, dampft die Lösung des isatinsauren Ammoniaks zum Syrup ein, wobei es sich in isamsaures Ammoniak verwandelt, kocht mit Weingeist, filtrirt die Lösung vom ausgeschiedenen schwefelsauren Ammoniak und Amasatin, neutralisirt das Filtrat mit Salzsäure und lässt erkalten. Wenn wegen Zusatz eines Ueberschusses von Ammoniak oder wegen zu langen Erhitzens den Krystallen der Isamsäure etwas Isatin beigemischt ist, so kann dieses durch Auflösen der Krystalle in sehr verdünntem Ammoniak abgeschieden werden.

Eigenschaften. Schöne, glänzende, rhombische Blätter von der Farbe des rothen Iodquecksilbers. Beim freiwilligen Verdunsten entstehen rubinrothe 6-seitige Tafeln mit Winkeln von ungefähr 110°.

			Laurent.
32 C	192	61,74	61,90
3 N	42	13,50	13,45
13 H	13	4,18	4,40
8 O	64	20,58	20,25
$C^{32}N^{3}H^{13}O^{8}$	311	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Löst sich in Salpetersäure zuerst unzersetzt mit violetter Farbe, aber die Lösung wird schnell gelb. Erwärmt man mit wenig Salpetersäure bis die violette Farbe verschwunden ist, so scheidet sich beim Erkalten ein neuer in mikroskopischen Nadeln krystallisirender Körper aus, der nicht in Wasser, aber in Weingeist löslich ist. — 2. Zersetzt sich mit Brom unter Bildung von Indelibrom und eines gelben in Weingeist löslichen und daraus in Warzen krystallisirenden Körpers, welcher sich nicht in Ammoniak löst, aber mit Kali eine violette Lösung bildet, aus welcher Säuren einen pomeranzengelben Körper fällen. — 3. Verwandelt sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in Ammoniak und Isatin.

Verbindungen. Löst sich wenig mit gelber Farbe in kochendem Wasser.

Löst sich in Vitriolöl mit schön violetter Farbe; durch einige Tropfen Wasser wird die Lösung gelb und scheidet bald Isaminsäure aus. Die Lösung der Säure in kleinen Mengen verdünnter Schwefelsäure gibt beim Verdunsten violette Nadeln.

Löst sich in Salzsäure mit schön violetter Farbe; die Lösung gibt beim Verdunsten violette Nadeln, die sich mit Wasser röthen.

Isamsaure Salze.

Isamsaures Ammoniak. Mikroskopische Nadeln oder sehr spitze Rhomben. Verliert bei starkem Trocknen 2 At. Wasser und wird zu Isamamid.

Isamsaures Kali wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt.

Isamsaurer Baryt krystallisirt aus der mit Baryt gesättigten Lösung der Säure nach dem Abdampfen in gelben Schuppen. Hält 20,8 Proc. Baryt, ist also $C^{32}N^3H^{12}BaO^8$ (berechn. 20,2 Proc. BaO).

Das Ammoniaksalz fällt nicht die Kalk- und Bittererdesalze; Alaun und Bleizucker geben einen pomeranzengelben, Sublimat einen rothen Niederschlag.

Isamsaures Silberoxyd. Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd.

			Laurent.
32 C	192	45,93	48,0
3 N	42	10,04	
12 H	12	2,87	2,9
Ag	108	25,84	24,5
8 O	64	15,32	
$C^{32}N^3H^{12}AgO^8$	418	100,00	

Die Isamsäure löst sich in heifsem Weingeist.

Isamamid.

$$C^{32}N^4H^{14}O^6 = C^{32}N^2Ad^2H^{10}O^2,O^4.$$

Laurent (1841). *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 488. — *J. pr. Chem.* 25, 460. — *Pharm. Centr.* 1841, 261. — *Rev. scient.* 18, 468. — *J. pr. Chem.* 35, 117.

Amasatin. Isamid. Isaminamid.

Bildung. Beim Erhitzen von isaminsaurem Ammoniak ($C^{32}N^3H^{12}(NH^4)O^8 = C^{32}N^4H^{14}O^6 + 2HO.$).

Darstellung. Man erhitzt das nach VI, 475 2. dargestellte isamsaure Ammoniak bis Wasser entweicht und wäscht den Rückstand mit Wasser. Früher erhielt LAURENT das Isamamid, indem er das Gemenge von Imasatin und isamsaurem Ammoniak, welches beim Behandeln von Isatin mit wässrigem oder weingeistigen Ammoniak entsteht, filtrirte, das Filtrat zur Verjagung des Ammoniaks und Weingeistes eindampfte, wobei sich ein gelber Niederschlag absetzte, mit wenig Wasser verdünnte, filtrirte und das Filtrat mit möglichst wenig Salzsäure zersetzte, den entstandenen rothen, aus Isamsäure und Isamamid bestehenden Niederschlag auf dem Filter mit Wasser wusch und mit wenig sehr verdünntem Ammoniak übergofs, wodurch die Isamsäure ausgezogen wurde.

Eigenschaften. Sehr schön gelbes geruchloses und geschmackloses Pulver.

			LAURENT.
32 C	192	61,95	61,74
4 N	56	18,05	17,90
14 H	14	4,51	4,52
6 O	48	16,49	15,84
$C^{32}N^4H^{14}O^6$	310	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim Erhitzen unter Entwicklung von Wasser und Ammoniak und liefert einen in Kali völlig löslichen Rückstand; bei stärkerem Erhitzen entweicht eine zum Theil krystallische Materie und bleibt viel Kohle. — 2. Löst sich leicht in kalter Salpetersäure mit violetter Farbe, wahrscheinlich unter Bildung von Isamsäure. — 3. Löst sich sehr leicht in Vitriolöl unter Bildung von Isamsäure. — 4. Färbt sich mit concentrirter Salzsäure violett; verdünnte Salzsäure erzeugt in der Kälte Isamsäure, beim Erhitzen Isatin. — 5. Entwickelt mit Kalilauge in der Kälte Ammoniak und bildet isamsaures Kali. — 6. Löst sich bei anhaltendem Kochen mit Wasser unter Entwiklung von wenig Ammoniak und Bildung von isamsaurem Ammoniak, ein kleiner Theil zersetzt sich in Isatin und Ammoniak.

Löst sich nicht in kaltem Wasser, sehr wenig in Weingeist, nicht in Aether.

Indelibrom.

$C^{32}N^3Br^4H^8O^8$?

LAURENT (1842). *Rev. scient.* 18, 472. — *J. pr. Chem.* 35, 121.

Bildung und Darstellung. Giefst man Brom auf Isamsäure, so entwickelt sich unter starkem Aufblähen Hydrobrom; dem Rückstand entzieht man das überschüssige Brom durch Weingeist oder Aether, kocht mit Weingeist und wascht den Rückstand auf dem Filter.

Eigenschaften. Gelbes Pulver. Schmilzt beim Erhitzen und krystallisirt beim Erkalten in Nadeln.

			LAURENT
32 C	19	35,50	35,15
3 N	42	7,90	8,40
4 Br	320	43,30	
8 H	8	1,48	1,47
8 O	64	11,82	
$C^{32}N^3Br^4N^3O^8$	626	100,00	

Sublimirt beim Erhitzen im Rohr, indem es sich gröfstentheils zersetzt. — Ammoniak und Kali sind selbst beim Kochen ohne Wirkung. Wird auch durch concentrirte Salzsäure nicht zersetzt.

Chlorisamsäure.

$$C^{32}N^3Cl^2H^{11}O^8 = C^{32}N^2AdCl^2H^9O^2,O^6.$$

LAURENT (1842). *Rev. scient.* 18, 464 — *J. pr. Chem.* 25, 462.

Bildung und Darstellung. Man fügt zu der weingeistigen Lösung von chlorisatinsaurem Kali schwefelsaures Ammoniak, filtrirt vom schwefelsauren Kali, verdampft das Filtrat zur teigartigen Masse, behandelt diese mit schwacher Kalilauge, zersetzt die Lösung durch nicht überschüssige Salzsäure und lässt die ausgeschiedenen rothen Flocken aus Weingeist umkrystallisiren.

Eigenschaften. Der Isamsäure sehr ähnliche, lebhaft rothe, mikroskopische, rhombische oder 6-seitige Säulen mit Winkeln von ungefähr 110°.

			LAURENT.
32 C	192	50,55	50,00
3 N	42	11,05	
2 Cl	70,8	18,65	
11 H	11	2,90	2,96
8 O	64	16,85	
$C^{32}N^3Cl^2H^{11}O^8$	379,8	100,00	

Zersetzt sich beim Destilliren. — Löst sich in concentrirten Säuren mit violetter Farbe. Wird beim Kochen mit Säuren in Ammoniak und Chlorisatin verwandelt. Das Ammoniaksalz gibt beim Eindampfen zur Trockne Chlorisamamid.

Das Ammoniaksalz fällt Silberlösungen gelb.

Löst sich leichter als Isamsäure in Weingeist und Aether mit gelber Farbe.

Chlorisamamid.

$$C^{32}N^4Cl^2H^{12}O^6 = C^{32}N^2Ad^2Cl^2H^8O^2,O^4.$$

LAURENT.

Chlorisamid.

Wird beim Eindampfen des wässrigen chlorisamsauren Ammoniaks als gelbes Pulver erhalten.

			LAURENT.
32 C	192	50,70	
4 N	56	14,80	
2 Cl	70,8	18,70	18,08
12 H	12	3,15	
6 O	48	12,65	
$C^{32}N^4Cl^2H^{12}O^6$	378,8	100,00	

Löst sich in concentrirten Säuren mit violetter Farbe, wird durch kalte verdünnte Säuren in Chlorisamsäure, beim Kochen in Chlorisatin verwandelt.

Löst sich nicht in kochendem Wasser.

Bichlorisamsäure.

$$C^{32}N^3Cl^4H^9O^8 = C^{32}N^2AdCl^4H^7O^2,O^6.$$

LAURENT.

Beim Kochen von Bichlorisamamid mit Weingeist erhält man eine Lösung von bichlorisamsaurem Ammoniak, welche mit salpetersaurem Silberoxyd gelbe Flocken bildet, die mit Salzsäure sich violett färben und 26 Proc. Chlorsilber liefern. (Die Rechnung verlangt 26,6 Proc. AgCl.)

Bichlorisamamid.

$$C^{32}N^4Cl^4H^{10}O^6 = C^{32}N^2Ad^2Cl^4H^6O^2,O^4.$$

LAURENT.

Bichlorisamid.

Mischt man weingeistiges bichlorisatinsaures Kali mit schwefelsaurem Ammoniak und dampft das Filtrat ab, so scheidet sich Bichlorisamamid als gelbes Pulver aus, welches sich beim Kochen mit Weingeist in bichlorisamsaures Ammoniak verwandelt.

Isatilim.

$$C^{48}N^4H^{16}O^{10} = C^{48}N^3AdH^{14}O^6,O^4?$$

LAURENT (1842). *Rev. scient.* 18, 472. — *J. pr. Chem.* 35, 121.

Bildung und Darstellung. Wird die bei der Darstellung des Isatimid's erhaltene Flüssigkeit (VI, 480) von dem zuletzt ausgeschiedenen Gemenge von Isatimid und Imasatin decanthirt und langsam auf dem Sandbade eingedampft, so füllt sie sich plötzlich mit lichten gelben Flocken. Diese werden sogleich abfiltrirt, mit wenig Weingeist gewaschen und in kochendem Weingeist gelöst; beim Erkalten scheidet sich Isatilim in gelben amorphen Flocken aus.

			LAURENT.
48 C	288	65,55	65,33
4 N	56	12,71	13,00
16 H	16	3,64	3,76
10 O	80	18,10	17,91
$C^{48}N^4H^{16}O^{10}$	440	100,00	100,00

Färbt sich mit concentrirter Salzsäure nicht violett, löst sich darin bei Zusatz von Weingeist mit gelber Farbe; die Lösung setzt beim Erkalten kein Isatin ab. — Löst sich leicht in Kali und wird daraus durch Säuren in gelben Flocken gefällt.

Die weingeistige Lösung fällt salpetersaures Silberoxyd rothgelb.

Isatimid.

$$C^{48}N^5H^{17}O^8 = C^{48}N^3Ad^2H^{13}O^6,O^2.$$

LAURENT.

Bildung und Darstellung. Man erwärmt Isatin gelinde mit so viel Weingeist, als nicht hinreichen würde, um alles Isatin beim Kochen

zu lösen und leitet trocknes Ammoniakgas hinein, bis Alles gelöst ist. Wenn absoluter Weingeist angewendet wurde, so krystallisirt aus der Flüssigkeit zuerst Imasatin in rechtwinkligen Säulen und aus der davon abgegossenen Flüssigkeit scheidet sich Isatimid als gelbes Krystallpulver aus. Die davon decanthirte Flüssigkeit liefert beim Verdunsten noch etwas mit braunen Körnern und Imasatin gemengtes Isatimid. — Um etwa eingemengtes Imasatin abzuscheiden, wird es mit Weingeist gekocht, dem etwas Ammoniak zugefügt ist, worin sich das Isatimid löst; das Filtrat liefert es beim Erkalten krystallisirt.

Eigenschaften. Gelbe rhombische Tafeln. Unlöslich in Wasser.

			LAURENT.
48 C	288	65,61	65,5
5 N	70	16,06	16,1
17 H	17	3,87	4,0
8 O	64	14,46	14,4
$C^{48}N^5H^{17}O^8$	439	100,00	100,0

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim Erhitzen und wird braun. Löst sich in Kali mit gelber Farbe unter Ammoniakentwicklung; aus der Lösung fällt Salzsäure gelbe, in Weingeist lösliche Flocken, deren Lösung beim Verdunsten ein Gemenge von Isatin und abgerundeten Krystallkörnern gibt. — 2. Löst sich in kochender, mit Weingeist vermischter, Salzsäure; Chlorplatin fällt daraus Platinsalmiak — der darin enthaltene Stickstoff beträgt nur $^1/_4$ von dem durch das Ammoniak hinzugekommenen — die darüber stehende Flüssigkeit hält Isatin, eine blaue und eine harzartige Materie.

Amisatin.

$C^{96}N^{11}H^{39}O^{18}$.

LAURENT.

Wird die Mutterlauge vor der Bereitung des Isatilim's mit heifsem Wasser gemischt, so entsteht ein weicher harzartiger Niederschlag; das Filtrat von diesem gibt einen purpurrothen krystallischen Niederschlag, der kurze Zeit mit Weingeist gekocht wird, welcher etwas Kali hält; die heifse Lösung wird mit Salzsäure neutralisirt und das beim Erkalten ausgeschiedene Amisatin mit Weingeist gewaschen.

Mikroskopische kurze feine Nadeln.

			LAURENT.
96 C	576	63,12	62,60
11 N	154	16,80	16,80
39 H	39	4,26	4,05
18 O	144	15,82	16,55
$C^{96}N^{11}H^{39}O^{18}$	913	100,00	100,00

Löst sich nicht in Weingeist.

Bibromcarmindin.

$C^{64}N^7Br^8H^{15}O^{10}$.

LAURENT (1842). *Rev. scient.* 18, 478. — *J. pr. Chem.* 35, 127.

Bildung und Darstellung. 1. Erwärmt man Bromisatin mit Weingeist und wenig Ammoniak gelinde in einem Kolben auf dem Sandbade, so löst sich das Bromisatin auf und nach 10 bis 15 Minuten färbt sich die gelbe Lösung allmälig rosenroth, indem sich zugleich Bibromisatin ausscheidet. Wenn die rosenrothe Färbung intensiv geworden ist, wird die Flüssigkeit abgegossen oder filtrirt, mit Wasser vermischt und der entstandene karminrothe Niederschlag abfiltrirt. Die Flüssigkeit läuft sehr langsam durch; wird sie mit Säuren neutralisirt, so lässt sie sich schneller filtriren, es mischt sich dann aber dem Bibromcarmindin ein gelber Körper bei. Der Inhalt des Filtrums wird in Aether gelöst und die filtrirte Lösung in ein Gemisch von Wasser und Weingeist getröpfelt; beim Verdunsten des Aethers scheidet sich das Bibromcarmindin aus. — 2. Bibromisatinsaures Ammoniak wird scharf getrocknet und der Rückstand mit Aether ausgezogen.

Eigenschaften. Dunkelrosenroth wie der schönste Karmin.

			LAURENT.
64 C	384	31,55	31,10
7 N	98	8,05	8,20
8 Br	640	52,23	
15 H	15	1,23	1,65
10 O	80	6,59	
$C^{64}N^7Br^8H^{15}O^{10}$	1217	100,00	

Wird durch Salzsäure in ein gelbes Pulver verwandelt. Löst sich in Kali haltendem Weingeist mit rother Farbe, die dann gelb wird; Säuren fällen daraus einen gelben in Aether löslichen Körper. Löst sich nicht in Aetzkali oder Ammoniak.

Löst sich wenig in Weingeist, sehr leicht in Aether mit rosenrother Farbe.

Xylen-Reihe.

A. Stammreihe.

Stammkern $C^{16}H^{10}$.

Xylol $C^{16}H^{10}$.

CAHOURS (1850). *Compt. rend.* 30, 319; auch *Ann. Pharm.* 74, 168; 76, 286.
VÖLCKEL. *Ann. Pharm.* 86, 109, 334; auch *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 488.
A. H. CHURCH. *Phil. Mag. J.* 4. Ser. 9, 256; auch *J. pr. Chem.* 67, 43; *Gerh. Traité* 4, 1031.
H. KOPP. *Ann. Pharm.* 96, 29.

Xylène. CAHOURS, VÖLCKEL.

Bildung. 1. Bei der trocknen Destillation des Holzes: in den rohen Holzgeist (CAHOURS, CHURCH) und in das leichte Theeröl (VÖLCKEL) übergehend. 2. Bei der trocknen Destillation der Steinkohlen: findet sich im Steinkohlentheeröl. CHURCH.

Darstellung. 1. Der bei der Destillation des nach VI, 175 behandelten Holzgeistes nach dem Toluol bei 128—130° übergehende Theil ist Xylol. CAHOURS, CHURCH. 2. Der bei 100—150° übergehende Theil des leichten Buchenholztheeröls löst sich gröfstentheils in Vitriolöl; das Ungelöste beginnt bei 110° zu sieden. Von 130—150° destillirt Xylol. VÖLCKEL. 3. Das bei der Destillation des Steinkohlentheeröls gegen 128° Uebergehende wird nach einander mit Kalihydrat, Vitriolöl, wässriger Chromsäure, Aetzbaryt und Natrium behandelt, wodurch der Siedepunct auf 126,2° erniedrigt wird. CHURCH.

Eigenschaften. Farbloses Oel von ähnlichem Geruch wie Fune und brennendem Geschmack; VÖLCKEL; dem Toluol in seinen Eigenschaften sehr ähnlich, CAHOURS. Siedet bei 128—130°, CAHOURS, bei 126,2° bei 0,76 M. Luftdruck, CHURCH.

			VÖLCKEL.
16 C	96	90,56	90,53
10 H	10	9,44	9,48
$C^{16}H^{10}$	106	100,00	100,01

Dieser Formel entspricht die Dampfdichte. CAHOURS.

Zersetzungen. 1. Verbrennt mit stark rufsender Flamme. VÖLCKEL. — 2. Concentrirte *Salpetersäure* färbt Xylol gelb und löst es beim Erwärmen unter Entwicklung rother Dämpfe. Wasser scheidet daraus ein schweres gelbes Oel ab. VÖLCKEL. Gibt, mit rauchender Salpetersäure destillirt, Nitro- und Binitroxylol. CAHOURS. Kalte Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. bildet Nitroxylol. CHURCH. 3. *Vitriolöl* löst das Xylol bei längerer Berührung nach und nach auf. VÖLCKEL. Xylol während einer Woche mit rauchendem Vitriolöl in Berührung bildet Xylolschwefelsäure. CHURCH.

Verbindungen. Xylol löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether. VÖLCKEL.

Xylolschwefelsäure.

$$C^{16}H^{10}S^2O^6 = C^{16}H^{10},2SO^3.$$

CHURCH. *Phil. Mag. J.* 4. Ser. 9, 453; auch *J. pr. Chem.* 67, 43. — *Gerh. Traité* 4, 1031.

Acide xylenylsulfureux, Acide sulfoxylolique.

Bildung. Aus Xylol und rauchendem Vitriolöl (VI, 482).

Darstellung. Man mischt Xylol mit 4 Vol. rauchendem Vitriolöl, lässt eine Woche stehen und bringt die ausgeschiedenen Krystalle über Vitriolöl. Die überschüssiges Vitriolöl haltende röthlichgelbe Mutterlauge gibt, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt und verdunstet, xylolschwefelsauren Baryt.

Eigenschaften. Farblose glänzende Krystallbüschel, im Vacuum oder in Xyloldampf ohne Zersetzung schmelzbar, beim Abkühlen zu feinen Nadeln erstarrend, von saurem, dann bitterem Geschmack. Reagirt stark sauer.

Zersetzungen. Färbt sich, über den Schmelzpunct erhitzt, schwarz.

Verbindungen. Krystallisirt gut aus Xylol, ist in Wasser und in Vitriolöl leicht löslich.

Xylolschwefelsaurer Baryt krystallisirt in durchsichtigen Blättchen dem toluolschwefelsauren Baryt ähnlich. Die heifse concentrirte Lösung setzt beim Vermischen mit kaltem Wasser das Salz in schön irisirenden Blättchen ab. Die Lösung wird beim Sieden nicht zersetzt.

			CHURCH.
Ba	68,6	27,05	26,97
$C^{16}H^9 2SO^3$	185	72,95	
$C^{16}H^9Ba2SO^3$	253,6	100,00	

Terebentilsäure.

$$C^{16}H^{10}O^4 = C^{16}H^{10},O^4 ?$$

PERSONNE. *Compt. rend.* 43, 553; *Ann. Pharm.* 100, 253.

Darstellung. Man leitet die Dämpfe von Terpin über bis zu 400° erhitzten Natronkalk und behandelt das Product mit Salzsäure. Dabei entwickelt sich Sumpfgas und Wasserstoff ($C^{20}H^{20}O^4 = C^{16}H^{10}O^4 + 2C^2H^4 + 2H$).

Eigenschaften. Fest, weifs. Durch Erkalten der kochend gesättigten Lösung erhalten weifses, aus Nadeln bestehendes Pulver. Krystallisirt bei der Sublimation in kleinen Blättchen, anscheinend schiefen Säulen. Von schwachem Bocksgeruch. Schwerer als Wasser. Schmilzt bei 90°, kocht bei 250°. Der Dampf ist scharf und greift die Nase stark an.

Zersetzungen. Scheint sich bei der Destillation zum kleinen Theil zu zersetzen.

Verbindungen. Die Säure löst sich kaum in kaltem, mehr in kochendem Wasser.

Terebentilsaurer Kalk. — Wird durch Vereinigung der Säure mit Kalk gebildet.

Weifse, kleine, seidenartige Nadeln, dem schwefelsauren Chinin ähnlich.

			PERSONNE.
CaO	28	17,83	17,68
$C^{16}H^9O^3$	129	82,17	
$C^{16}H^9CaO^4$	157	100,00	

Terebentilsaures Bleioxyd krystallisirt nicht und sieht getrocknet dem arabischen Gummi ähnlich.

Terebentilsaures Silberoxyd. — Löst sich wenig in kochendem Wasser, beim Erkalten krystallisirend.

			PERSONNE.
16 C	96	39,18	38,92
9 H	9	3,67	3,70
Ag	108	44,08	43,90
4 O	32	13,07	13,48
$C^{16}H^9AgO^4$	245	100,00	100,00

Die Terebentilsäure löst sich sehr leicht in Weingeist.

Sie bildet mit Weingeist sehr leicht einen nach Birnen und Ananas riechenden Aether.

Sie löst sich leicht in Aether.

Nebenkerne des Xylen.

Sauerstoffkern $C^{16}H^8O^2$. *Anisen.*

Anisalkohol. $C^{16}H^{10}O^4 = C^{16}H^8O^2,2HO$.

S. Cannizaro u. C. Bertagnini (1856). *Nuovo Cimento* 1, 99; *Ann. Pharm.* 98, 188; *J. pr. Chem.* 68, 445; *Pharm. Centr.* 1856, 505.

Bildung und Darstellung. Man löst anisylige Säure in dem gleichen Volum Weingeist und vermischt diese Flüssigkeit mit dem 3fachen Volum weingeistiger Kalilösung von 7° Bm.; die Mischung gesteht unter geringer Wärmeentwicklung zum Krystallbrei. Nach 10 bis 12 Stunden destillirt man den Weingeist im Wasserbade ab, vertheilt den Rückstand in Wasser und zieht den Anisalkohol aus der Flüssigkeit mit Aether aus. Aus dem nach Verdunsten des Aethers zurückbleibenden braunen Oel geht beim Destilliren bei 260° Anisalkohol als farblose, bei niedriger Temperatur krystallisirende Flüssigkeit über. Enthält derselbe wie gewöhnlich unveränderte anisylige Säure (an dem Entstehen von Krystallen beim Schütteln mit wässrigem zweifachschwefligsauren Alkali zu erkennen), so behandelt man nochmals mit wenig weingeistigem Kali, rectificirt im Kohlensäurestrom und presst das erstarrte Destillat zwischen Fliefspapier.

Eigenschaften. Harte, weifse, glänzende Nadeln, bei etwa 23° schmelzend, in feuchtem Zustande schon bei niedrigerer, bis zu 7° sinkender Temperatur. Schwerer als Wasser. Siedet bei 248—250°. Riecht schwach weingeistig und süfslich, schmeckt brennend, an Anisöl erinnernd.

			Cannizaro u. Bertagnini.
			Mittel.
16 C	96	69,56	69,41
10 H	10	7,24	7,33
4 O	32	23,20	23,26
$C^{16}H^{10}O^4$	138	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht, wird aber, nahe bis zum Siedepunkt erhitzt, unter Sauerstoffaufnahme zu anisyliger Säure. — 2. Wird durch oxydirende Substanzen zuerst in anisylige, dann in Anissäure verwandelt. Entwickelt mit Platinschwarz den Geruch nach anisyliger Säure und ist nach einigen Tagen in Anissäure verwandelt. Eben so wirkt Salpetersäure in der Wärme. — 3. Bildet mit mäfsig concentrirter *Schwefelsäure* eine röthliche harzartige Masse. — 4. Wasserfreie *Phosphorsäure* wirkt in gleicher Weise wie Vitriolöl.

5. Bei mäfsigem Erwärmen mit *Chlorzink* tritt heftige Einwirkung ein, es bildet sich Wasser, das sich mit dem Chlorzink vereinigt, und darüber schwimmt eine ölige Schicht, die beim Erkalten

zu einer harten durchsichtigen, glasartigen, in Wasser und Weingeist unlöslichen, in Schwefelkohlenstoff löslichen und erst bei 100° schmelzenden Masse erstarrt.

6. *Salzsäuregas* wird vom Anisalkohol unter Wärmeentwicklung verschluckt, die Flüssigkeit trübt sich und scheidet sich dann in zwei Schichten, von denen die untere wässrige Salzsäure enthält, die obere die Chlorwasserstoffverbindung des Anisens zu sein scheint. (VI, 495.)

7. *Kalium* löst sich im flüssigen Anisalkohol unter in der Wärme heftiger Wasserstoffentwicklung zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten butterartig gesteht.

Verbindungen. Der Anisalkohol löst in der Wärme verschiedene Salze, wie benzoesaures, anissaures und essigsaures Kali, welche beim Erkalten herauskrystallisiren. Er löst Salicin, Phillyrin, Hippursäure und andere organische Substanzen.

Anisylige Säure.

$$C^{16}H^8O^4 = C^{16}H^8O^2,O^2.$$

Cahours (1844). *Compt. rend.* 19, 795; *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 483; 23, 354; *J. pr. Chem* 36, 422; Ausz. *Ann. Pharm.* 56, 307. — *Compt. rend.* 25, 458.

Bertagnini. *Ann Pharm.* 85, 268.

Cannizaro u. Bertagnini. *Ann Pharm.* 98, 189.

Piria. *Nuovo Ciment.* 3, 126; *N. Ann. Chim. Phys.* 48, 114; *Ann. Pharm.* 100, 104.

Anisylwasserstoff, *Anisaldehyd*, *Hydrure d'anisyle.*

Bildung. 1. Bei der Oxydation des Anisalkohols durch den Sauerstoff der Luft oder durch Salpetersäure. Cannizaro u. Bertagnini. — 2. Beim Erwärmen von Anisöl mit verdünnter Salpetersäure, unter gleichzeitiger Bildung von Oxalsäure und Kohlensäure. Cahours. — 3. Bei der Destillation des anissauren Kalks mit ameisensaurem Kalk, wo kohlensaurer Kalk zurückbleibt. $C^{16}H^7CaO^6 + C^2HCaO^4 = C^{16}H^8O^4 + 2(CaO,CO^2)$. Piria.

Darstellung. 1. Man erhitzt Aniscampher mit verdünnter Salpetersäure, wäscht das anfangs entstehende indifferente röthliche Oel, welches beim Erkalten einem dicken fetten Oel gleicht, wiederholt mit Wasser und destillirt bei möglichst niedriger Temperatur, wo nur wenig Kohle zurückbleibt. Das Destillat besteht aus krystallisirter Anissäure und einem aus anisyliger Säure bestehenden schweren röthlichen Oel. Aus diesem Gemenge wird die Anissäure durch verdünnte Kalilauge ausgezogen; das Oel wiederholt mit Wasser gewaschen, dann 2 bis 3 Mal vorsichtig rectificirt, liefert reine anisylige Säure, die durch wiederholtes Destilliren im Kohlensäurestrom farblos erhalten werden kann. Cahours.

2. Man lässt Anisöl mit dem dreifachen Volum verdünnter Salpetersäure von 14° Bm. eine Stunde lang sieden, wäscht das ölartige Product mit Wasser, dann mit verdünnter Kalilauge und destillirt; das Destillat mit einer warmen Lösung von zweifach-schwefligsaurem

Natron von 30° Bm. geschüttelt, liefert nach dem Erkalten Krystalle der Verbindung von anisyliger Säure mit zweifach-schwefligsaurem Natron, die man mit Weingeist wäscht, bis derselbe beim Abfliefsen Wasser nicht mehr trübt, dann in wenig heifsem Wasser löst und mit wässrigem kohlensauren Kali erhitzt, wo sich anisylige Säure abscheidet, durch Destillation von anhängendem Salz zu reinigen. CANNIZARO u. BERTAGNINI.

Eigenschaften. Farbloses oder etwas gelblich gefärbtes Oel. Siedet zwischen 253 und 255°. Spec. Gewicht 1,09 bei 20°. Riecht gewürzhaft, nach Heu. Schmeckt brennend. CAHOURS.

			CAHOURS. Mittel.
16 C	96	70,59	70,44
8 H	8	5,88	6,11
4 O	32	23,53	23,45
$C^{16}H^{8}O^{4}$	136	100,00	100,00

Verhält sich zur Anissäure wie die salicylige Säure zur Salicylsäure. CAHOURS.

Zersetzungen. 1. Färbt sich mit der Zeit dunkler. — 2. Verwandelt sich an der *Luft* unter Aufnahme von Sauerstoff langsam, aber vollständig in Anissäure. — 3. Verwandelt sich beim Kochen mit schwacher *Salpetersäure* in Anissäure. Gibt mit rauchender Salpetersäure ein krystallisirbares Product. — 4. Erhitzt sich mit *Brom*, entwickelt viel Bromwasserstoff und liefert krystallisirtes Bromanisyl. — 5. *Chlor* wirkt wie Brom, Chlorwasserstoff und Chloranisyl bildend. — 6. Anisylige Säure wird vom *Fünffach-Chlorphosphor* heftig angegriffen, entwickelt viel Chlorwasserstoff, wenig flüssige Producte, Chlorphosphorsäure und ein neutrales, stark nach Terpentin riechendes Oel liefernd, und lässt eine schwarze pechartige Masse.

7. Bei längerer Berührung mit *Ammoniak* entsteht Anishydramid. — 8. Die weingeistige Lösung liefert mit *Hydrothion-Ammoniak* Thianisiol. CAHOURS.

9. Anisylige Säure löst sich nicht in kalter *Kalilauge*; bei Luftzutritt entsteht anissaures Kali; beim Kochen mit Kalilauge wird sie völlig gelöst. Tröpfelt man anisylige Säure auf schmelzendes Kalihydrat, so entwickelt sich Wasserstoff, und es entsteht anissaures Kali, indem jeder Tropfen eine Art Vegetation bildet; zuletzt ist Alles in eine teigige Masse verwandelt. CAHOURS. — Mit weingeistigem Kali zerfällt die anisylige Säure in Anisalkohol und anissaures Kali (VI, 484). CANNIZARO u. BERTAGNINI.

Verbindungen. Die anisylige Säure löst sich sehr wenig in *Wasser*, ihm ihren Geruch ertheilend. Löst sich in kaltem *Vitriolöl* mit dunkelrother Farbe, durch Wasser wieder fällbar. CAHOURS.

Mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak. — Anisylige Säure bildet beim Schütteln mit wässrigem zweifach-schwefligsaurem Ammoniak sogleich unter Wärmeentwicklung ein krystallisches Product, welches in Wasser leicht löslich und unlöslich in wässrigen schwefligsauren Salzen ist. BERTAGNINI.

Mit zweifach-schwefligsaurem Kali. — Anisylige Säure mit wässrigem zweifach-schwefligsaurem Kali geschüttelt bildet eine butterartige, dann krystallische Masse, die nach dem Abtropfen der Mutterlauge aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt wird.

Zerfällt leicht in anisylige Säure und schwefligsaures Salz. Kann lange Zeit der Luft ausgesetzt werden, ohne sich merklich zu verändern. Löst sich leicht in Wasser, durch kalte gesättigte Lösungen schwefligsaurer Salze wieder fällbar. BERTAGNINI.

Mit zweifach-schwefligsaurem Natron. — 1. Wird wie die Verbindung mit zweifach-schwefligsaurem Kali (VI, 487) erhalten. — 2. Man digerirt das schwere röthliche Oel, welches durch verdünnte Salpetersäure aus Anisöl entsteht (VI, 485), mit einer verdünnten warmen Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron. Die Lösung erfüllt sich beim Erkalten mit Krystallkörnern.

Farblose glänzende Blättchen. Nach 2 dargestellt, krystallische Kugeln.

			BERTAGNINI.
NaO	31	12,91	12,94
16 C	96	40,00	39,28
9 H	9	3,75	3,84
2 S	32	13,33	13,76
9 O	72	30,01	30,18
$C^{16}H^8O^4 + NaO,2SO^2 + Aq$	240	100,00	100,00

Entwickelt beim Erhitzen schweflige und anisylige Säure. Die wässrige Lösung trübt sich bei geringem Erwärmen, beim Kochen scheidet sich anisylige Säure aus. Enthält das Wasser etwas schwefligsaures Natron, so kann man die Lösung erwärmen, ohne dass sich anisylige Säure ausscheidet.

Die Verbindung wird durch Säuren und Alkalien in schweflige Säure und anisylige Säure zersetzt, durch Salpetersäure in Schwefelsäure und anisylige Säure. Iod und Brom wirken ähnlich wie Salpetersäure, Brom im Ueberschuss bildet zarte weifse Nadeln, die in siedendem Wasser schmelzen und mit zweifach-schwefligsaurem Natron eine krystallisirbare Verbindung bilden, wohl bromanisylige Säure. Ammoniak löst die Verbindung der anisyligen Säure mit zweifach-schwefligsaurem Natron, einen ölartigen, nach einiger Zeit krystallisirenden Körper von den Eigenschaften des Anishydramids ausscheidend.

Löst sich in kaltem Wasser, weniger in etwas schwefligsaures Natron haltendem. Fast unlöslich in kalter gesättigter Lösung des schwefligsauren Natrons. Löslich in Weingeist. BERTAGNINI.

Die anisylige Säure mischt sich nach allen Verhältnissen mit Weingeist und Aether. CAHOURS.

Anissäure.

$$C^{16}H^8O^6 = C^{16}H^8O^2,O^4.$$

CAHOURS. *Rev. scient.* Nr. 9. Sept. 1840. 342; *J. pr. Chem.* 22, 58. — *N. Ann. Chim. Phys.* 2, 287; *J. pr. Chem.* 24, 348; *Ann. Pharm.* 41, 66. — *Compt. rend.* 15, 804; *N. Ann. Chim. Phys* 10, 327; *Compt. rend.* 19, 795;

N. Ann. Chim. Phys. 14, 489; *J. pr. Chem.* 36, 421; *N. Ann. Chim. Phys.* 23, 351; 25, 1; *Ann. Pharm.* 69, 236. — *N. Ann. Chim. Phys.* 27, 439; *Ann. Pharm.* 74, 298.
Weltzien. *J. pr. Chem.* 22, 197.
Laurent. *Rev. scient* 10, 5; *J. pr. Chem.* 27, 232. — *Rev. scient.* 10, 362; 11, 258; 14, 565; *Compt. rend.* 15, 744, 953.
Persoz. *Compt. rend.* 13, 433; *J. pr. Chem.* 25, 55; *Ann. Pharm.* 44, 311.
Gerhardt. *Compt. rend.* 15, 498; *N. Ann. Chim. Phys.* 7, 292.
Berzelius. *Jahresber.* 23, 420.
Hempel. *Ann. Pharm.* 59, 104.
Bertagnini. *Ann. Pharm.* 97, 252.
Cannizaro u. Bertagnini. *Ann. Pharm.* 98, 189.
L. Zervas. *Ann. Pharm.* 103, 339; *Pharm. Centr.* 1858.

Anisinsäure, Anisylsäure, Acide anisique, draconique, dracique, ombellique, badianique.

Cahours erhielt 1839 die Anissäure aus dem Anisöl und gab ihr die Formel $C^{16}H^{7}O^{6}$; Laurent stellte 1841 aus dem Oel von *Artemisia Dracunculus* eine Säure dar, welche er *Acide draconique* nannte und der er die Formel $C^{16}H^{7\frac{1}{2}}O^{6}$ gab. Gerhardt zeigte, dass beide identisch und $C^{16}H^{8}O^{6}$ sind. Dieselbe Säure erhielt Persoz 1841 aus dem Sternanis- und Fenchelöl und nannte sie *Acide ombellique* und *badianique*, nachdem schon Cahours gezeigt hatte, dass der feste Theil dieser Oele mit dem festen Theil des Anisöls gleiche Zusammensetzung habe. Hempel bewies, dass Persoz's *Acide badianique* identisch mit der Anissäure ist.

Bildung. 1. Aus Anisalkohol durch Oxydation (VI, 484). Cannizaro u. Bertagnini. — 2. Aus anisyliger Säure durch Oxydation an der Luft, oder mittelst Salpetersäure, beim Schmelzen mit Kalihydrat oder beim Kochen mit wässrigem Kali unter Luftzutritt (VI, 486). Cahours. — 3. Aus Aniscampher (dem festen Theil der flüchtigen Oele von *Pimpinella Anisum*, *Anethum foeniculum* und *Illicium anisatum*) durch Oxydation mittelst Salpetersäure, Cahours, Weltzien; oder mit wässriger Chromsäure, Persoz, Hempel. — 4. Aus dem flüchtigen Oel von *Artemisia Dracunculus* durch Oxydation mit Salpetersäure. Laurent.

Darstellung. 1. Man behandelt *Aniscampher* mit Salpetersäure von 23 bis 24° und giefst die von einem gelben Harze getrennte Flüssigkeit von den Krystallen ab, wäscht diese mit kaltem Wasser, löst sie in Ammoniak, reinigt das Ammoniaksalz durch mehrmaliges Krystallisiren, fällt es durch Bleizucker, wäscht den nur wenig in Wasser löslichen Niederschlag mit Wasser, zersetzt durch Hydrothion, zieht die freie Anissäure mit kochendem Wasser aus und reinigt die beim Erkalten angeschossenen Krystalle durch Sublimation. Cahours. — 2. Man bringt in eine geräumige Retorte *Esdragonöl* mit wenig Wasser, erhitzt und fügt nach und nach die dreifache Menge gewöhnlicher Salpetersäure zu. Das Oel wird immer dicker, bläht sich stark auf und erstarrt zuletzt ganz zur braunen, etwas krystallischen Harzmasse. Diese wird durch Wasser von der Salpetersäure befreit, mit überschüssigem verdünnten Ammoniak gekocht, wobei sich fast Alles löst und nur ein geringer brauner Rückstand bleibt, der wieder mit Salpetersäure behandelt werden kann. Die braunrothe ammoniakalische Lösung hält Anissäure und Nitranissäure gelöst, nebst einem braunen Harz. Um dieses zu entfernen,

wird die Lösung zum Syrup abgedampft, wobei das Ammoniak fortgeht, in welchem das braune Harz gelöst ist (bei zu starkem Abdampfen verlieren auch die Säuren zum Theil ihr Ammoniak und bleiben dann beim Harz zurück; man muss dann den Rückstand in Ammoniak lösen und wieder abdampfen), der Syrup in Wasser gelöst, filtrirt, wieder abgedampft und in Wasser gelöst, um Reste des braunen Harzes fortzuschaffen, welches zuletzt durch Thierkohle völlig entfernt wird. Beim Abdampfen der Lösung krystallisirt anissaures Ammoniak in rhombischen Tafeln (erhält man statt dessen Nadeln von Anissäure, so setzt man etwas Ammoniak zu), welche man aus Weingeist umkrystallisirt, in heifsem Weingeist und Wasser löst und heifs mit Salpetersäure zersetzt. Beim Erkalten krystallisirt Anissäure in Nadeln, die durch Umkrystallisiren aus Weingeist, durch Destilliren und nochmaliges Krystallisiren des Destillats glänzend weifs erhalten werden. Laurent. — 3. 50 bis 60 Gramm *Anis-*, *Sternanis-* oder *Fenchelöl* mit einem Gemisch von 500 Gr. zweifach-chromsaurem Kali, 1100 Gr. Vitriolöl und 4000 Gr. Wasser destillirt liefern Essigsäure und ein unlösliches Product, welches ein Gemisch von 2 Säuren: *Acide ombellique* und *badianique* ist. Persoz. Bei 30 Gr. Fenchelöl findet äufserst heftige kurz dauernde Einwirkung statt. Man filtrirt nach dem Erkalten, wäscht den Rückstand und kocht ihn in einer Retorte mit kohlensaurem Kali. In der Vorlage sammelt sich unverändertes Oel mit nach Campher riechender Essigsäure. Der filtrirte Rückstand liefert, mit Salpetersäure gefällt, gewaschen, in siedendem Weingeist gelöst, wobei auf dem Filter wenig Campher zurückbleibt (es scheint wirklicher Campher verstanden zu sein, Gm.), mit Kohle entfärbt und heifs filtrirt, beim Erkalten farblose Nadeln von Anissäure, aus denen Aether keine Badiansäure auszieht. Hempel. Man löst in einem geräumigen Gefäfs 6 Theile zweifach-chromsaures Kali in 9 Th. Wasser, fügt 7 Th. Vitriolöl, dann unter Umrühren 1 Th. Anisöl zu, wo nach kurzer Zeit heftige Einwirkung mit Aufschäumen beginnt. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde fügt man kaltes Wasser zur Abscheidung der Anissäure zu und reinigt die erhaltene Säure durch Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist. Die Ausbeute beträgt 50 Procent. Zervas.

Eigenschaften. Krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen, langen, stark glänzenden (rhombischen, Persoz) Nadeln. Cahours. Krystallisirt aus Weingeist in 1—2 Zoll langen, glänzenden rhombischen Säulen mit Winkeln von 114° und 66°. Die scharfen Kanten sind meistens abgestumpft, die Basis durch zwei Hauptflächen und drei kleinere ersetzt. Laurent. Schmilzt bei 175°, Laurent, bei 175—180°, Persoz; gesteht beim Erkalten zur nadelförmigen Masse, Laurent. Wenn die geschmolzene Säure erstarrt, so entwickeln sich aus dem noch flüssigen Theil viele kleine Bläschen, die dann meistens an der Oberfläche platzen. Persoz. Ist bei höherer Temperatur ohne Zersetzung verdampfbar und destillirbar. Cahours, Laurent. Siedet bei 275—280°, sublimirt aber schon bei niedrigerer Temperatur. Persoz. Geruchlos, von kaum merklichem Geschmack. Die Lösungen röthen Lackmus. Luftbeständig. Laurent.

			Cahours.		Laurent.		Hempel.	Bertagnini.
			a.	b.	a.	b.		
16 C	96	63,15	63,46	63,18	62,92		62,83	63,16
8 H	8	5,26	4,71	5,19	5,22	5,30	5,36	5,42
6 O	48	31,59	31,83	31,63	31,86		31,81	31,42
$C^{16}H^{8}O^{6}$	152	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00	100,00

Isomer mit Methylsalicylsäure und Mandelsäure.

Cahours untersuchte die Säure aus Aniscampher (a) und aus anisyliger Säure (b), Laurent die aus Esdragonöl (a) und später die aus Anisöl (b). Hempels Säure war aus Fenchelöl mit Chromsäure erhalten, Bertagnini's aus Harn nach dem Einnehmen von Anissäure.

Zersetzungen. 1. Verbrennt beim Erhitzen auf Platinblech leicht mit etwas rufsender Flamme. — 2. Wird durch *Brom* in Bromanissäure umgewandelt. — 3. Leitet man *Chlor* in geschmolzene Anissäure, so entsteht Salzsäure und Chloranissäure. Laurent. — 4. *Fünffach-Chlorphosphor* wirkt heftig auf Anissäure, Salzsäure, Chlorphosphorsäure und Chloranisyl bildend. Cahours. — 5. Bildet, mit rauchender *Schwefelsäure* digerirt oder mit Vitriolöl auf 110° erhitzt, Anisschwefelsäure. Zervas. Anissäure mit rauchender Schwefelsäure auf 140 bis 200° erhitzt, bildet unter Kohlensäureentwicklung Disulfanisolsäure ($C^{16}H^{8}O^{6} + 4SO^{3},HO = C^{14}H^{8}S^{4}O^{14} + 4HO + 2CO^{2}$). Bei stärkerem Erhitzen würden schweflige Säure und andere Producte entstehen. Zervas. — 6. Löst sich in concentrirter *Salpetersäure*, eine der Nitrobenzoesäure analoge Verbindung bildend. Weltzien. Bildet mit Salpetersäure Nitro- und Binitranissäure. Laurent. Anissäure löst sich bei gelinder Wärme in rauchender Salpetersäure zu durch Wasser fällbarer Nitranissäure, beim Kochen der Lösung entweicht Kohlensäure, es entstehen je nach Dauer der Reaction und Verhältniss der angewandten Substanzen Binitranisol oder Trinitranisol, aufserdem häufig Chryanissäure und schliefslich Pikrinsäure. Cahours. — 7. *Salpeter-Schwefelsäure* löst die Anissäure leicht bei gelinder Wärme, beim Erhitzen unter Entweichen von kohlensäurehaltigem Gase Trinitranisol (VI, 208) bildend. Cahours. — 8. Liefert, mit überschüssigem *Baryt* destillirt, Anisol (VI, 205). Cahours, Laurent. — 9. Geht eingenommen unverändert in den Harn über. Bertagnini.

Verbindungen. Anissäure löst sich fast gar nicht in kaltem, ziemlich reichlich in kochendem Wasser, daraus beim Erkalten krystallisirend.

Anissaure Salze, Anisates. Die Anissäure liefert mit den Alkalien, alkalischen Erden und Erden lösliche, krystallisirbare Salze.

Anissaures Ammoniak. — Krystalltafeln, die sich von einer geraden rhombischen Säule ableiten, mit Seitenkanten von 84 und 96°, die Kanten der Basis abgestumpft durch Flächen, welche gegen einander unter 164° 30′ geneigt sind. Die scharfen Seitenkanten meist abgestumpft. Die Krystalle verlieren im Vacuum bei 80 bis 99° 10,8 Procent und lassen Anissäure. Laurent. Anissäure löst sich in kaltem Ammoniak leicht, die Lösung gibt bei freiem Verdunsten schöne grofse Würfel, dem Kochsalz ähnlich. Die Krystalle werden an der Luft undurchsichtig. Cahours.

			Laurent.
$C^{16}H^8O^6$	152	89,95	
NH^3	17	10,05	10,8
$C^{16}H^6NH^4O^6$	169	100,00	

Zerfällt beim Erwärmen in Ammoniak und Anissäure, die dann einen etwas höheren Schmelzpunct zeigt. Pisani (*Compt. rend.* 44, 838).

Das *anissaure Kali* krystallisirt in rhombischen oder sechsseitigen Tafeln, das Natronsalz in Nadeln. Laurent. Anissaures Kali löst sich in Anisalkohol. Cannizaro u. Bertagnini.

Anissaurer Baryt. — Chlorbaryum fällt das anissaure Ammoniak anfangs nicht, nach einigen Minuten entstehen rhombische Blättchen. Kocht man Barythydrat mit der Säure und mit Wasser, so gibt das heifse Filtrat beim Erkalten zuerst Nadeln, dann rhombische Schuppen. Laurent.

			Laurent.
$C^{16}H^7O^5$	133	60,84	
BaO	76,6	35,04	34,63
HO	9	4,12	
$C^{16}H^7BaO^6 + Aq.$	218,6	100,00	

Anissaurer Strontian. — Chlorstrontium fällt anissaures Ammoniak anfangs nicht, später bilden sich sechsseitige oder rectanguläre Blättchen. Laurent.

Anissaurer Kalk. — Anissaures Ammoniak fällt Chlorcalciumlösung sogleich. Ist das Gemisch hinreichend verdünnt, so erhält man zuerst feine Nadeln, hierauf rectanguläre Blätter. Laurent.

Das anissaure Ammoniak erzeugt mit der Lösung der schwefelsauren *Bittererde* keinen Niederschlag, mit verdünnter Alaunlösung entstehen langsam glänzende Nadeln.

Mit schwefelsaurem *Manganoxydul* entstehen allmälig kleine Krystalle. Schwefelsaures Zinkoxyd wird weifs gefällt. Laurent.

Anissaures Bleioxyd krystallisirt aus der Lösung in siedendem Wasser beim Erkalten in perlmutterglänzenden Schuppen, die sich in kaltem Wasser wenig lösen. Cahours. — Anissaures Ammoniak warm mit essigsaurem Bleioxyd gemischt gibt mikroskopische Nadeln. Laurent.

			Cahours. Im Vacuum bei 120°.
16 C	96	37,68	36,43
7 H	7	2,75	2,77
5 O	40	15,69	
PbO	111,8	43,88	
$C^{16}H^7PbO^6$	254,8	100,00	

Cahours nahm früher die Formel $C^{16}H^7PbO^7$ an.

Anissäure fällt die *Eisenoxydsalze*, nicht die Eisenoxydulsalze. Cahours. Anissaures Ammoniak gibt mit salzsaurem Eisenoxyd einen gelben, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag. Laurent.

Das Ammoniaksalz gibt mit Chlorkobalt und Chlornickel keinen, mit essigsaurem Kupferoxyd einen bläulichweifsen, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen weifsen Niederschlag. Es setzt warm mit Sublimatlösung vermischt mikroskopische Nadeln ab. Laurent.

Anissaures Silberoxyd. — Anissäure bildet mit Silberoxyd ein farbloses, in kaltem Wasser wenig lösliches Salz, aus siedendem Wasser in feinen Nadeln krystallisirend. CAHOURS. — Anissaures Ammoniak gibt mit siedender Silberlösung einen weifsen, in Nadeln krystallisirenden Niederschlag. LAURENT. — Der Niederschlag besteht aus glänzenden, fettig anzufühlenden Blättchen. HEMPEL.

			CAHOURS. Bei 120° im Vac. getr.	LAURENT.	HEMPEL.
16 C	96	37,06	37,04		36,74
7 H	7	2,70	2,37		2,81
AgO	116	44,79	44,71	44,71	44,67
5 O	40	15,45	15,88		15,78
$C^{16}H^7AgO^6$	259	100,00	100,00		100,00

Die Anissäure löst sich leicht in Weingeist und Aether, besonders beim Erwärmen, CAHOURS, LAURENT; die gesättigte weingeistige Lösung erstarrt beim Erkalten, PERSOZ.

Nach PERSOZ löst sich die Umbellinsäure wenig in kaltem Aether, die Badiansäure leicht; HEMPEL konnte keinen Unterschied zwischen dem gelösten und ungelösten Theil wahrnehmen.

Anisschwefelsäure.

$$C^{16}H^8S^2O^{12} = C^{16}H^8O^6,2SO^3.$$

LOUIS ZERVAS. *Ann. Pharm.* 103, 339.
LIMPRICHT. *Briefl. Mittheil.*

Sulfanisinsäure.

Darstellung. Man erhitzt Anissäure mit Vitriolöl auf 110°, oder mit so viel rauchender Schwefelsäure versetzt, dass die Masse noch dickflüssig bleibt, im Wasserbade 2 Stunden lang, oder bis die erhaltene Lösung mit Wasser vermischt klar bleibt, verdünnt mit Wasser, fügt kohlensaures Bleioxyd im Ueberschuss zu, filtrirt kochend und kocht den unlöslichen Rückstand noch so oft mit Wasser aus, als beim Erkalten des Filtrats Krystallnadeln von anisschwefelsaurem Bleioxyd anschiefsen. Diese liefern mit Hydrothion zersetzt Anisschwefelsäure. ZERVAS. — LIMPRICHT behandelt Anissäure mit wasserfreier Schwefelsäure und erhält die reine Säure durch Zersetzen des Bleisalzes durch Hydrothion.

Eigenschaften. Durch langsames Eindampfen der wässrigen Lösung erhalten luftbeständige Krystallnadeln, die bei 100° 6,9 Proc. Wasser (2 HO = 7,2 Proc.) verlieren, dann bis 170° sich nicht weiter verändern. ZERVAS.

			ZERVAS.
2 S	32	13,79	14,12
$C^{16}H^8O^{12}$	200	86,21	
$C^{16}H^8S^2O^{12}$	232	100,00	

Die wässrige Lösung der Anisschwefelsäure lässt sich ohne Zersetzung kochen.

Anisschwefelsaures Ammoniak, Kali und Natron krystallisiren leicht, ersteres in schönen langen, feinen Nadeln.

Anisschwefelsaurer Baryt. — Wird durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Baryt erhalten.

Schöne Krystalle. Verliert beim Erhitzen auf 170° 4,7 Procent Wasser. Zervas. Verliert über Vitriolöl getrocknet bei 180° 16,9 Proc. (8 At.) Wasser. Limpricht. Löst sich leicht in Wasser, schwieriger nach wiederholtem Umkrystallisiren. Zervas.

Leicht löslich in Wasser, wird aus der wässrigen Lösung durch Weingeist in Nadeln ausgeschieden. Limpricht.

			Zervas bei 100°
16 C	96	24,92	
6 H	6	1,56	
2 Ba	137,2	35,62	35,71
2 S	32	8,31	
12 O	96	24,92	
2 Aq	18	4,67	4,7
$C^{16}H^6Ba^2S^2O^{12},2Aq$	385,2	100,00	

			Limpricht. bei 180°.
$C^{16}H^6S^2O^{12}$	230	62,64	
2 Ba	137,2	37,36	37,1
$C^{16}H^6Ba^2S^2O^{12}$	367,2	100,00	

Anisschwefelsaure Bittererde. — Leicht lösliche Krystallnadeln.

Anisschwefelsaures Bleioxyd. — a. *Saures.* — Warzenförmige Krystalle, in kaltem und heifsem Wasser leicht löslich. Verliert über Vitriolöl getrocknet beim Erhitzen auf 180° 8,0 Proc. Wasser (2 At.). Limpricht.

			Limpricht bei 180°.
$C^{16}H^9S^2O^{12}$	233	69,96	
Pb	104	30,04	29,3
$C^{16}H^9PbS^2O^{12}$	337	100,00	

b. *Neutral.* — (Darstellung s. VI, 492). — Prachtvolle Krystallnadeln, die nach dem Trocknen bei 100° auf 175° erhitzt 3,81 Proc. Wasser (Rechnung 3,95 Proc.) verlieren. Zervas. Verliert nach dem Trocknen über Vitriolöl beim Erhitzen auf 180° 14,8 Proc. Wasser (8 At.). Limpricht.

Löst sich kaum in kaltem, leicht in kochendem Wasser, schwieriger nach wiederholtem Umkrystallisiren. Zervas.

			Zervas bei 100° getrocknet.
16 C	96	21,05	20,99
8 H	8	1,75	1,79
2 Pb	208	45,60	45,45
2 S	32	7,00	7,05
14 O	112	24,60	24,82
$C^{16}H^6Pb^2S^2O^{12},2Aq$	456	100,00	100,00

Anisschwefelsaures Silberoxyd. — Wird durch Behandeln der Säure mit kohlensaurem Silberoxyd erhalten. Löst sich schwer in Wasser, besonders nach dem Umkrystallisiren. Zervas. — In Wasser schwer lösliche Krystallwarzen. Limpricht.

Anisformester,

$$C^{18}H^{10}O^6 = C^2H^3O,C^{16}H^7O^5.$$

Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 493; *J. pr. Chem.* 36, 429; ferner *N. Ann. Chim. Phys.* 23, 251; *J. pr. Chem.* 45, 147; *Pharm. Centralbl.* 1845, 900.

Anissaures Methyloxyd, *Anisate de méthylène.*

Bildung. 1. Aus Anissäure und Holzgeist. — 2. Chloranisyl bildet mit Holzgeist unter Erhitzung Anisformester, durch Wasser aus dem Gemenge fällbar.

Darstellung. Man mischt 2 Th. wasserfreien Holzgeist mit 1 Th. krystallisirter Anissäure und 1 Th. Vitriolöl und destillirt das tief carminrothe Gemenge. Es geht zuerst Holzgeist über, dann Anisformester als ein schweres bald erstarrendes Oel, das man mit warmer Sodalösung, dann mit Wasser wäscht und 2 bis 3 Mal aus Weingeist oder Aether krystallisiren lässt.

Eigenschaften. Weifse glänzende breite Schuppen. Schmilzt zwischen 46 und 47° und gesteht beim Erkalten zur weifsen Krystallmasse. Kocht bei sehr hoher Temperatur und geht unzersetzt über. Riecht schwach nach Anis. Schmeckt heifs, brennend.

			Cahours.
18 C	108	65,06	64,86
10 H	10	6,02	6,06
6 O	48	28,92	28,08
$C^{18}H^{10}O^6$	166	100,00	100,00

Isomer mit Aethylsalicylsäure.

Zersetzungen. 1. *Chlor* oder *Brom* wirken heftig auf den Anisformester, entwickeln reichlich Salzsäure oder Bromwasserstoff und liefern krystallisirbare Producte, in denen Wasserstoff durch Chlor oder Brom vertreten ist. — 2. Rauchende *Salpetersäure* bildet unter heftiger Einwirkung Nitranisformester. — 3. *Ammoniak* scheint sich gegen Anisformester wie gegen Aethylsalicylsäure zu verhalten (VI, 303). — 4. Concentrirte *Kalilauge* mit dem Ester gekocht, liefert Holzgeist und anissaures Kali.

Der Anisformester löst sich nicht in Wasser, reichlich in Weingeist und Aether, besonders in der Wärme.

Anisvinester.

$$C^{20}H^{12}O^6 = C^4H^5O,C^{16}H^7O^5.$$

Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 2, 292; *J. pr. Chem.* 24, 351. — *Compt. rend.* 19, 775. — *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 492; *J. pr. Chem.* 36, 427. — Ferner *N. Ann. Chim. Phys.* 23, 351; *J. pr. Chem.* 45, 147; *Pharm. Centr.* 1845, 900.

Bildung. 1. Aus Anissäure und Weingeist. — 2. Chloranisyl erhitzt sich mit starkem Weingeist, durch Wasser fällbaren Anisvinester bildend.

Darstellung. Man sättigt absoluten Weingeist bei 50—60° fast ganz mit Anissäure, leitet so lange Salzsäuregas durch, als es

absorbirt wird, und destillirt die rauchende Flüssigkeit. Wasser fällt aus der mit Salzsäure gesättigten Flüssigkeit unveränderte Anissäure. Es geht zuerst Chlorvinafer, dann Weingeist, zuletzt Anisvinester über, den man durch Waschen mit kohlensaurem Natron, dann mit Wasser von anhängender Salzsäure, Anissäure und vom Weingeist befreit, mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt. Früher empfahl Cahours schliefslich über überschüssigem Bleioxyd zu rectificiren.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit. Schwerer als Wasser. Siedet bei 250 bis 255°. Riecht dem Aniscampher ähnlich. Schmeckt warm, gewürzhaft.

			Cahours früher.	Cahours später.
20 C	120	66,70	66,76	66,56
12 H	12	6,67	6,28	6,76
6 O	48	26,63	26,96	26,68
$C^{20}H^{12}O^6$	180	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Wird bei Luftzutritt langsam sauer. — 2. Erhitzt sich stark beim Eintröpfeln von *Brom*, entwickelt viel Bromwasserstoff und erstarrt zu Krystallen von Bromanisvinester. — 3. Verwandelt sich in trocknem *Chlorgase* in Nadeln von Chloranisvinester. — 4. Anisvinester löst sich in rauchender *Salpetersäure* unter Wärmeentwicklung, durch Wasser ausfällbaren Nitranisvinester bildend. — 5. *Ammoniak* löst den Ester nicht, bei längerer Einwirkung krystallisirt Anisamid. — 6. *Kalilauge* zersetzt ihn beim Sieden leicht in Weingeist und anissaures Kali.

Anisvinester löst sich nicht in Wasser, leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Chlorwasserstoffanisen. $C^{16}H^8O^2,HCl$?

Cannizaro u. Bertagnini.

Die obere Schicht, welche beim Einleiten von Salzsäuregas in Anisalkohol erhalten wird (VI, 485), bildet mit verdünntem wässrigen kohlensauren Kali und dann mit Wasser gewaschen ein farbloses, nach Früchten riechendes, brennend schmeckendes Oel, welches mit weingeistigem Ammoniak Salmiak und Anisalkohol bildet und durch wässrige kohlensaure Alkalien zersetzt zu werden scheint. Wirkt auf Anisalkohol heftig ein, Salzsäure, Anissäure und ein in Weingeist und Aether unlösliches, in Chloroform lösliches Harz bildend.

Thianisiol.

$$C^{16}H^8S^2O^2 = C^{16}H^8O^2,S^2 ?$$

Cahours. *Compt. rend.* 25, 458.

Hydrure de sulfanisyle. Gerhardt, *Traité* 3, 360.

Bildung. 1. Beim Einwirken von Hydrothion-Ammoniak auf weingeistige anisylige Säure (VI, 486). — 2. Beim Einwirken von Hydrothion auf Anishydramid.

Man leitet durch die weingeistige Lösung des Anishydramids Hydrothion bis zur Sättigung. Die Flüssigkeit trübt sich und setzt pulveriges Thianisiol ab, welches durch Waschen mit Weingeist weifs erhalten wird.

Sauerstoffbromkern $C^{16}H^7BrO^2$.

Bromanisyl.

$$C^{16}H^7BrO^4 = C^{16}H^7BrO^2,O^2.$$

CAHOURS. *Compt. rend.* 19, 795. — *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 486; *J. pr. Chem.* 36, 422. Ausz. *Ann. Pharm.* 56, 307.

Bromure d'anisyle, *Anisylbromür.*

Bildung und Darstellung. Man setzt wasserfreies Brom tropfenweise zu anisyliger Säure (ein Ueberschuss von Brom ist zu vermeiden und würde bromreicheres Product liefern). Das Gemisch erhitzt sich stark, entwickelt reichlich Bromwasserstoff und erstarrt dann. Man wäscht das Product rasch mit Aether, der ein Oel aufnimmt, presst den Rückstand zwischen Fliefspapier und lässt aus Aether krystallisiren.

Weifse seidenartige Nadeln.

			CAHOURS.
16 C	96	44,65	44,47
7 H	7	3,26	3,49
Br	80	37,21	37,43
4 O	32	14,88	14,61
$C^{16}H^7BO^4$	215	100,00	100,00

Ist vielleicht bromanisylige Säure. GERHARDT (*Traité* 3, 372).

Geht bei der Destillation fast unzersetzt über. Wird durch siedende concentrirte Kalilauge in Bromkalium und anissaures Kali zerlegt.

Bromanissäure.

$$C^{16}H^7BrO^6 = C^{16}H^7BrO^2,O^4.$$

LAURENT. *Rev. scient.* 10, 16; *J. p. Chem.* 27, 243.
CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 495; *J. pr. Chem.* 36, 430; Ausz. *Ann. Pharm* 56, 311.

Acide bromodraconésique, *bromodraconique*, *brodracasique*, *bromadracisique*, *bromoanisatique*, *bromoanisique.*

Bildung und Darstellung. Lässt man Brom auf Anissäure wirken, so entwickeln sich unter Wärmeentwicklung saure Dämpfe. Der Rückstand wird durch Waschen mit etwas kaltem Weingeist vom überschüssigen Brom befreit und in siedendem Weingeist gelöst, wo sich beim Erkalten fast alle Bromanissäure ausscheidet. LAURENT. CAHOURS entfernt das überschüssige Brom durch Wasser, presst die aus Weingeist krystallisirte Bromanissäure zwischen Papier, um eine gelbe Substanz zu entfernen, und erhält durch nochmalige Krystallisation die Säure völlig weifs.

Eigenschaften. Weifse glänzende Nadeln, die bei 204—205° schmelzen, sich unzersetzt verflüchtigen und in schönen rectangulären oder rhombischen, etwas irisirenden Platten sublimiren. LAURENT.

			LAURENT.	CAHOURS.
16 C	96	41,55	41,55	41,71
7 H	7	3,04	2,96	3,15
Br	80	34,63	34,46	34,79
6 O	48	20,78	21,03	20,35
$C^{16}H^7BrO^6$	231	100,00	100,00	100,00

Isomer mit Methylbromsalicylsäure.

Zerfällt beim Destilliren mit überschüssigem Kalk oder bei der trocknen Destillation des Kalisalzes in Kohlensäure und Bromanisol. CAHOURS.

Löst sich in siedendem Wasser in geringer Menge.

Die Bromanissäure bildet mit Ammoniak und mit den Alkalien leicht lösliche krystallisirbare Salze. CAHOURS. Das Ammoniaksalz fällt die Baryt-, Strontian- und Kalksalze weifs oder liefert mit ihnen bei gröfserer Verdünnung Nadeln; es fällt nicht die Bittererdesalze. Es fällt die Bleisalze weifs. LAURENT.

Bromanissaures Silberoxyd. — Bromanissaures Ammoniak gibt mit Silbersalzen einen weifsen Niederschlag, der bei 100° getrocknet 32,14 Proc. Silber hält, also $C^{16}H^6BrAgO^6$ ist (Rechnung verlangt 31,97 Proc.). LAURENT.

Die Bromanissäure löst sich ziemlich leicht in Weingeist und Aether, besonders in der Wärme.

Bromanisformester.

$$C^{18}H^9BrO^6 = C^2H^3O,C^{16}H^6BrO^5.$$

CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 503; *J. pr. Chem.* 36, 436.

Bromanisate de méthylène.

Bildung und Darstellung. 1. Man giefst auf Anisformester tropfenweise Brom. Die Masse schmilzt durch die entstehende Wärmeentwicklung, entwickelt viel Bromwasserstoff und wird rothgelb. Sie wird durch Waschen mit Wasser vom Brom und Bromwasserstoff befreit und einige Male aus Weingeist umkrystallisirt.

2. Man erhitzt eine Lösung von Bromanissäure in wasserfreiem Holzgeist mit wenig Vitriolöl 1/4 Stunde lang im Wasserbade, fügt zum Gemisch das 3- oder 4fache Volum Wasser, wo reichliche Flocken niederfallen. Diese werden erst mit ammoniakalischem, dann mit reinem Wasser gewaschen, aus kochendem starken Weingeist umkrystallisirt und zwischen Papier gepresst.

Eigenschaften. Kleine wasserhelle Säulen, in gelinder Wärme schmelzend.

			Cahours.
18 C	108	44,08	44,30
9 H	9	3,67	3,81
Br	80	32,65	32,63
6 O	48	19,60	19,26
$C^{18}H^9BrO^6$	245	100,00	100,00

Zersetzt sich beim Kochen mit Kalilauge in Holzgeist und bromanissaures Kali.

Löst sich nicht in Wasser. Löst sich ziemlich leicht in Weingeist und Holzgeist, besonders in der Wärme, weniger leicht in Aether.

Bromanisvinester.

$$C^{20}H^{11}BrO^6 = C^4H^5O,C^{16}H^6BrO^5.$$

Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 499. — *J. pr. Chem.* 36, 336.

Ether bromanisique.

Darstellung. 1. Man tröpfelt Brom in wasserfreien Anisvinester; die Flüssigkeit erstarrt unter Erhitzung und Entwicklung von Bromwasserstoff zu einer festen Masse. Diese durch Waschen mit Wasser vom Brom und Bromwasserstoff befreit, zwischen Papier gepresst und in kochendem Weingeist gelöst, krystallisirt beim Erkalten. — 2. Man leitet Salzsäuregas durch eine Lösung von Bromanissäure in wasserfreiem Weingeist. Das aus der Flüssigkeit erhaltene Product mit alkalischem, dann mit reinem Wasser gewaschen und einige Male aus Weingeist umkrystallisirt, zeigt dieselben Eigenschaften wie das nach 1. erhaltene.

Weifse glänzende Nadeln. Schmilzt ziemlich leicht und verdampft bei stärkerem Erhitzen.

			Cahours.
20 C	120	46,33	46,52
11 H	11	4,24	4,37
Br	80	30,89	30,94
6 O	48	18,54	18,17
$C^{20}H^{11}BrO^6$	259	100,00	100,00

Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Weingeist und bromanissaures Kali. Scheint durch überschüssiges Brom nicht weiter verändert zu werden.

Der Ester löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether.

Sauerstoffchlorkern $C^{16}H^7ClO^2$.

Chloranisyl.

$$C^{16}H^7ClO^4 = C^{16}H^7ClO^2,O^2.$$

Cahours (1848). *N. Ann. Chim. Phys.* 23, 351; *J. pr. Chem.* 45, 147; Ausz. *Ann. Pharm.* 70, 47.

Chlorure d'anisyle.

Bildung und Darstellung. Fünffach-Chlorphosphor wirkt heftig auf Anissäure. Unter reichlicher Entwicklung von Salzsäure entsteht ein Gemenge von Chlorphosphorsäure und Chloranisyl, aus dem man zuerst die Chlorphosphorsäure, dann bei 250 bis 270° bei gewechselter Vorlage das Chloranisyl überdestillirt. Dieses wird mit kaltem Wasser, dann mit verdünntem Kali gewaschen und nach Entfernung des Kalis über Chlorcalcium rectificirt.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von 1,26 spec. Gew. bei 15° und durchdringendem Geruch. Siedet bei 262°.

			CAHOURS.
16 C	96	56,33	56,05
7 H	7	4,10	4,30
Cl	35,4	20,78	20,98
4 O	32	18,79	18,67
$C^{16}H^7ClO^4$	170,4	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Bildet an feuchter Luft schnell Salzsäure und Anissäure. — 2. Erhitzt sich mit starkem Holzgeist oder Weingeist, worauf Wasser aus dem Gemenge den Ester der Anissäure abscheidet. — 3. Bildet mit trocknem Ammoniakgas Anisamid. — 4. Bildet mit Anilin Anisanilid.

CAHOURS erhielt früher durch Einwirkung von Chlor auf anisylige Säure ein krystallisirtes Product, dem Er die Formel $C^{16}H^7ClO^4$ gab, welches Er indess nicht näher untersuchte (*Compt. rend.* 19, 795).

Chloranissäure.

$$C^{16}H^7ClO^6 = C^{16}H^7ClO^2,O^4.$$

LAURENT (1842). *Rev. scient.* 10, 15; *J. pr. Chem.* 27, 243.
CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 497; *J. pr. Chem.* 36, 432; *Pharm. Centr.* 1845, 901.

Acide chlorodraconésique, chlordracasique, chloranisatique, chloroanisique.

Bildung. Beim Einwirken von Chlor auf Anissäure.

Darstellung. 1. Man leitet Chlor in geschmolzene Anissäure, wobei sich Salzsäure entwickelt, und reinigt das Product durch Krystallisiren aus Weingeist. LAURENT. — 2. Man trägt fein gepulverte Anissäure in eine mit trocknem Chlor gefüllte Flasche. Das Chlor wird rasch verschluckt und an seine Stelle tritt Salzsäuregas. Dieses wird durch Einblasen von trockner Luft entfernt, das feste Product mit Wasser gewaschen und wiederholt aus Weingeist von 40° (BAUMÉ? GM.) umkrystallisirt. CAHOURS.

Eigenschaften. Farblose, feine, sehr glänzende Nadeln. Geruchlos. Sublimirt in rhombischen Nadeln mit Seitenkanten von ungefähr 138° und 42°. LAURENT. Schmilzt ungefähr bei 180°, LAURENT; gegen 176°, CAHOURS. Unzersetzt destillirbar.

			LAURENT.	CAHOURS.
16 C	96	51,50	52,21	51,47
7 H	7	3,75	3,68	3,87
Cl	35,4	19,00	18,66	18,97
6 O	48	25,75	25,45	25,69
$C^{16}H^7ClO^6$	186,4	100,00	100,00	100,00

Isomer der Methylchlorsalicylsäure.

Zersetzungen. 1. Scheint durch Chlor selbst im Sonnenlichte nicht weiter verändert zu werden. — 2. Zerfällt mit starken Basen erhitzt in Kohlensäure und Chloranisol. Das Kalisalz gibt bei der trocknen Destillation ein chlorhaltendes Oel, wahrscheinlich Chloranisol, und hinterlässt kohlensaures Kali mit Kohle. CAHOURS.

Verbindungen. Die Chloranissäure löst sich kaum in Wasser. LAURENT. Sie löst sich in warmem Vitriolöl, beim Erkalten theilweise in feinen Nadeln krystallisirend, durch Wasser vollständig fällbar.

Mit Ammoniak, Kali und Natron bildet die Chloranissäure lösliche, krystallisirbare Salze. CAHOURS. Das Ammoniaksalz gibt mit mäfsig verdünnten Lösungen von Chlorbaryum, Chlorstrontium und Chlorcalcium krystallische Niederschläge. Es fällt die Bleioxyd- und Silberoxydsalze weifs. LAURENT.

Die Chloranissäure löst sich leicht in Weingeist und Aether, besonders in der Wärme.

Chloranisformester.

$$C^{18}H^9ClO^6 = C^2H^3O,C^{16}H^6ClO^5.$$

CAHOURS (1845). *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 504; *J. pr. Chem.* 36, 434.

Anisformester entwickelt mit trocknem Chlor Salzsäure und bildet eine krystallisirte Verbindung, welche beim Erhitzen mit Kali in Holzgeist und Chloranissäure zerfällt.

Chloranisvinester.

$$C^{20}H^{11}ClO^6 = C^4H^5O,C^{16}H^6ClO^5.$$

CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 500; *J. pr. Chem.* 36, 434.

Darstellung. Man giefst Anisvinester in eine mit trocknem Chlor gefüllte Flasche; es setzen sich bald an den Wänden glänzende Krystalle ab, die man wie den Bromanisvinester (VI, 498) reinigt.

			CAHOURS.
20 C	120	56,07	55,93
11 H	11	5,14	5,07
Cl	35,4	16,36	16,17
6 O	48	22,43	22,83
$C^{20}H^{11}ClO^6$	214,4	100,00	100,00

Nitrokern $C^{16}XH^9$.

Nitroxylol.

$$C^{16}NH^9O^4 = C^{16}XH^9.$$

CAHOURS. *Compt. rend.* 30, 319.
CHURCH. *Phil Mag. J.* 4. Sér. 9, 453. — *J. pr. Chem.* 67, 44.

Bildung u. Darstellung. 1. Xylol gibt mit rauchender Salpetersäure Nitro- und Binitroxylol. CAHOURS. — 2. Xylol oder der zwischen 124 und 130° siedende Theil des leichten Steinkohlentheeröls (VI, 482) wird in kalter Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. gelöst, das gebildete Product durch Wasser gefällt und durch Waschen mit Wasser von der Salpetersäure befreit. CHURCH.

Eigenschaften. Gelbes Oel. Schwerer als Wasser. Riecht weniger angenehm als Nitrofune. CHURCH. Wird durch reducirende Mittel in Xylidin übergeführt. CAHOURS, CHURCH. Bildet mit rauchender Schwefelsäure Nitroxylolschwefelsäure. CHURCH.

Nitroxylolschwefelsäure.

$$C^{16}NH^9S^2O^{10} = C^{16}XH^9,2SO^3.$$

CHURCH. *Phil. Mag. J.* 4. Sér. 9, 455. — *J. pr. Chem.* 47, 45.
Nitro-sulphoxylolic acide.

Nur als Barytsalz bekannt.

Bildung und Darstellung des Barytsalzes. Man löst Nitroxylol in rauchendem Vitriolöl, erhitzt eine Stunde lang auf 100° und verdünnt nach drei Tagen mit Wasser. Die Lösung wird mit kohlensaurem Baryt gesättigt, filtrirt und das Filtrat im Wasserbad fast zur Trockne verdampft, wo nitroxylolschwefelsaurer Baryt als citrongelbes krystallisches Pulver bleibt.

			CHURCH.
Ba	68,6	22,97	22,5
$C^{16}NH^8S^2O^{10}$	230	77,03	
$C^{16}NH^8BaS^2O^{10}$	298,6	100,00	

Sauerstoffnitrokern $C^{16}XH^7O^2$.

Nitranissäure.

$$C^{16}NH^7O^{10} = C^{16}XH^7O^2,O^4.$$

CAHOURS (1845). *N. Ann. Chim. Phys.* 2, 297.
LAURENT. *Rev. scient.* 10, 13; *J. pr. Chem.* 27, 241; *Pharm. Centr.* 1846, 902.

Acide nitroanisique, nitrodraconésique, nitranisatique. Anissalpetersäure.

Bildung. Bei der Einwirkung siedender Salpetersäure auf Aniscampher, CAHOURS, auf Esdragonöl, LAURENT, oder auf Anissäure.

Darstellung. 1. Man kocht Aniscampher mit Salpetersäure von 36° Bm. so lange, bis sich das zuerst gebildete Oel völlig in der siedenden Flüssigkeit gelöst hat und fügt nun Wasser hinzu, welches beim Erkalten die Nitranissäure in gelblichen Flocken fällt. Man

wäscht das Product mit Wasser, bis das Ablaufende kaum sauer schmeckt, löst in Ammoniak, krystallisirt das Ammoniaksalz wiederholt um, bis es kaum noch gelblich ist, löst es in Wasser und fällt durch Säurezusatz die Nitranissäure, die durch Waschen mit destillirtem Wasser rein erhalten wird. CAHOURS. — 2. Man fällt die bei Bereitung der Anissäure erhaltene Mutterlauge des anissauren Ammoniaks (VI, 488, 2), welche aufser *nitrodraconasate d'ammoniaque* schon etwas nitranissaures Ammoniak enthält, mit Salpetersäure, wäscht mit Wasser, trocknet den Niederschlag und kocht ihn eine halbe Stunde lang mit Salpetersäure. Beim Erkalten setzen sich kurze 4seitige Säulen ab, die mit Wasser gewaschen und in kochendem Weingeist gelöst beim Erkalten sogleich in feinen Nadeln niederfallen. LAURENT.

Eigenschaften. Farblose oder blassgelbliche Nadeln. Scheidet sich aus der Lösung in kochendem Wasser oder verdünntem Weingeist beim Erkalten in kleinen glänzenden Nadeln ab. — Schmilzt bei 175—180°, sublimirt sich bei höherer Temperatur ohne Zersetzung. Die Seitenkanten der sublimirten Krystalle betragen ungefähr 114° und 66°, der aus Salpetersäure krystallisirten ungefähr 102°. LAURENT. Sublimirt sich beim behutsamen Erhitzen zum Theil unzersetzt als ein gelbliches Pulver, während ein anderer Theil sich schwärzt und einen erstickenden Geruch verbreitet. CAHOURS. Geruchlos; geschmacklos. LAURENT.

			CAHOURS.	LAURENT.
16 C	96	48,73	48,81	49,07
N	14	7,11	7,27	7,37
7 H	7	3,55	3,10	3,60
10 O	80	40,61	40,82	39,96
$C^{16}NH^7O^{10}$	197	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Beim Destilliren von 20—30 Gr. Nitranissäure tritt, nachdem einige Gramm übergegangen, unter Lichtentwicklung Zersetzung ein. — 2. Die Nitranissäure wird durch Salpetersäure, Chlor und Brom nicht verändert. LAURENT. — 3. Wird von *Fünffach-Chlorphosphor* in der Wärme heftig angegriffen, unter Bildung von Chlorphosphorsäure und einer dunkelgelben Flüssigkeit, die sich wie Nitrochloranisyl verhält. CAHOURS. — 4. Gibt mit *Hydrothion-Ammoniak* Anisaminsäure. ZININ. — 5. Wird beim Kochen mit *schwefligsaurem Ammoniak* ähnlich wie Nitronaphtalin zersetzt. PIRIA.

Verbindungen. Die Nitranissäure löst sich sehr wenig in kaltem, etwas mehr in kochendem Wasser. CAHOURS.

Die Nitranissäure bildet mit Ammoniak, Kali und Natron leicht in Wasser lösliche Salze. Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in schönen, in Kugeln gruppirten Nadeln. LAURENT. Das Baryt-, Strontian-, Kalk- und Bittererde-Salz der Nitranissäure sind wenig löslich. CAHOURS. Das Baryt- und Strontiansalz, durch Fällen des nitranissauren Ammoniaks mit Chlorbaryum, Chlorstrontium dargestellt, bilden verzweigte Nadeln, das Kalksalz einen körnig-kugligen Niederschlag, das Bittererdesalz, aus nitranissaurem Ammoniak und schwefelsaurer Bittererde erhalten, strahlige Nadeln. Das nitranissaure Ammoniak

fällt aus schwefelsaurem Manganoxydul mikroskopische Nadelbüschel, aus Zinksalzen einen weifsen, aus Nadeln bestehenden Niederschlag. Es fällt Thonerdesalze weifs, salzsaures Eisenoxyd gelb, Kupferoxydsalze bläulichweifs, Bleioxydsalze weifs. Chlorkobalt, Chlornickel und Quecksilberoxydsalze geben mit nitranissaurem Ammoniak nur geringe Niederschläge. LAURENT.

Nitranissaures Silberoxyd. — Nitranissaures Ammoniak fällt Silberoxydsalze weifs. LAURENT.

			CAHOURS bei 120° im Vac.	LAURENT.
16 C	96	31,56	31,89	
N	14	4,61		
6 H	6	1,97	1,78	
Ag	108,1	35,55	35,52	35,67
10 O	40	26,31		
$C^{16}NH^{6}AgO^{10}$	304,1	100,00		

Unlöslich in Wasser. CAHOURS.

Die Nitranissäure löst sich ziemlich leicht in heifsem Weingeist, die Lösung erstarrt beim Erkalten. Sie löst sich in Aether, besonders in der Hitze.

Nitranisformester.

$$C^{18}NH^{9}O^{10} = C^{2}H^{3}O,C^{16}XH^{6}O^{5}.$$

CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 504; *J. pr. Chem.* 36, 435; *Pharm. Centr.* 1845, 903.

Nitranisate de methylène.

Bildung und Darstellung. 1. Man kocht Nitranissäure mit Holzgeist und Vitriolöl. — 2. Man löst Anisformester in rauchender Salpetersäure, fällt durch Wasser und krystallisirt einige Male aus Weingeist.

Eigenschaften. Gelbliche breite Blätter, dem Nitranisvinester sehr ähnlich. Schmilzt gegen 100°, verflüchtigt sich bei höherer Temperatur.

			CAHOURS.
18 C	108	52,17	51,85
N	14	6,76	6,93
9 H	9	4,34	4,44
10 O	80	36,73	36,78
$C^{18}NH^{9}O^{10}$	211	100,00	100,00

Zerfällt beim Erhitzen mit Kali in Holzgeist und nitranissaures Kali.

Löst sich nicht in Wasser. Löst sich leicht in warmem Holzgeist und Weingeist, daraus beim Erkalten gröfstentheils anschiefsend.

Nitranisvinester.

$$C^{20}NH^{11}O^{10} = C^{4}H^{5}O,C^{16}XH^{6}O^{5}.$$

CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 501.
MITSCHERLICH. *J. pr. Chem.* 22, 195; *Pharm. Centr.* 1845, 902.

Ether nitroanisique.

Bildung und Darstellung. 1, Man sättigt bei 60 bis 70° eine Lösung von Nitranissäure in absolutem Weingeist mit Salzsäuregas; die Flüssigkeit erhitzt sich, wird gelb und entwickelt Salzsäure und Chlorvinafer. Durch Wasser werden dicke, gelbliche Flocken herausgefällt, die durch Waschen mit ammoniakhaltigem Wasser von unverbundener Nitranissäure befreit, dann mit reinem Wasser gewaschen, getrocknet und aus Weingeist wiederholt umkrystallisirt, rein erhalten werden. — 2. Man mischt gleiche Theile Anisvinester und rauchende Salpetersäure, worin der Ester sich unter Wärmeentwicklung löst, und fällt durch Wasser das Product, welches gut gewaschen und aus Weingeist krystallisirt wird. CAHOURS.

Eigenschaften. Schöne, sehr glänzende, breite Tafeln. Krystallisirt sehr gut. MITSCHERLICH. Schmilzt bei 98 bis 100°.

			CAHOURS.
20 C	120	53,33	53,12
N	14	6,22	6,14
11 H	11	4,88	5,15
10 O	80	35,57	35,59
$C^{20}NH^{11}O^{10}$	225	100,00	100,00

Zersetzungen. Wird durch weingeistiges Kali schnell in Weingeist und Nitranissäure zerlegt. Wird durch Brom nicht verändert.

Der Nitranisvinester löst sich nicht in Wasser, er löst sich in Vitriolöl, besonders in der Wärme, beim Erkalten krystallisirt ein Theil heraus, Wasser fällt allen Ester.

Löst sich reichlich in heifsem Weingeist und krystallisirt beim Erkalten fast vollständig heraus. CAHOURS.

Anis-Nitranissäure.

$$C^{32}NH^{15}O^{16} = C^{16}XH^{7}O^{6},C^{16}H^{8}O^{6}.$$

LAURENT. *Rev. scient.* 16, 11; *J. pr. Chem.* 27, 239. — Ferner *Compt. rend.* 20, 366.

BERZELIUS. *Jahresb.* 23, 420.

Acide nitrodraconasique.

Bildung und Darstellung. Die Mutterlauge, aus welcher sich das anissaure Ammoniak (VI, 489) abgesetzt hat, hält (aufser etwas Anissäure) noch Ammoniaksalze der Anis-Nitranissäure und Nitranissäure. Man verdampft fast bis zum Syrup und kocht im Kolben mit Weingeist, der Alles löst und beim Erkalten Krystalle absetzt. Die Mutterlauge liefert bei wiederholtem Eindampfen noch mehr. Alle diese krystallischen Absätze werden in kochendem Weingeist gelöst und langsam erkältet, wo eine Krystallisation von anis-nitranissaurem Ammoniak erhalten wird. Die Krystalle müssen sich in strahligen Halbkugeln absetzen, welche zuerst an der Oberfläche der Flüssigkeit entstehen, allmälig zunehmen und dann niederfallen; sollten sich einzelne Nadeln bilden, so muss man die Flüssigkeit sogleich abgiefsen.

Man reinigt das Ammoniaksalz durch 2—3maliges Umkrystallisiren aus Weingeist, löst es in siedendem Wasser unter Ammoniakzusatz und versetzt mit Salpetersäure. Es entsteht sogleich ein weifser Niederschlag, den man auf dem Filter sammelt, wäscht und trocknet.

Eigenschaften. Lässt sich aus kochendem Weingeist beim Erkalten in platten Nadeln krystallisirt erhalten. Gelblichweifs. Schmeckt kaum merklich. Schmilzt bei 185°, erstarrt beim Erkalten zur strahligen Masse. Lässt sich

ohne Zersetzung sublimiren in rhombischen Nadeln, deren stumpfe Seitenkanten ungefähr 101°.

			Laurent.
32 C	192	55,00	54,95
N	14	4,01	4,50
15 H	15	4,29	4,26
16 O	128	36,70	36,29
$C^{32}NH^{15}O^{16}$	349	100,00	100,00

Ist nach Gerhardt vielleicht ein Gemenge von Anissäure und Nitranissäure nach bestimmten Verhältnissen. — Doch gelang es Laurent nicht, durch wiederholtes Krystallisiren die Anis-Nitranissäure zu zerlegen (*Compt. rend.* 20, 366).

Zersetzungen. 1. Wird durch Brom in Bromanis-Nitranissäure, durch Chlor in Chloranis-Nitranissäure verwandelt. — 2. Wird durch Salpetersäure zu Nitranissäure.

Verbindungen. Die Säure löst sich kaum in Wasser. Sie bildet mit Ammoniak in strahligen Kugeln krystallisirendes, wenig lösliches Salz, dessen Lösung sich gegen Salzlösungen ähnlich wie das nitranissaure Ammoniak verhält.

Die Anis-Nitranissäure löst sich leicht in Weingeist und Aether.

Bromanis-Nitranissäure.

$$C^{32}BrNH^{14}O^{16} = C^{16}BrH^{7}O^{6},C^{16}XH^{7}O^{6}.$$

Laurent. *Rev. scient.* 10, 17; *J. pr. Chem.* 27, 245. — *Compt. rend.* 20, 366.

Acide nitrobromodraconésique.

Man übergiefst Anis-Nitranissäure mit Brom und unterstützt die sogleich eintretende Zersetzung zuletzt durch Erwärmen. Der Rückstand wird mit kaltem Weingeist gewaschen, dann in heifsem Weingeist gelöst, woraus die Säure beim Erkalten in blättrigen Nadeln krystallisirt.

Schmilzt bei 175—180°, sublimirt sich dann in rhombischen oder sechsseitigen Tafeln.

			Laurent.
32 C	192	44,86	44,41
Br	80	18,69	
N	14	3,27	3,51
14 H	14	3,27	3,37
16 O	128	29,91	
$C^{32}BrNH^{14}O^{16}$	428	100,00	

Die Säure löst sich nicht in Wasser. Sie bildet ein Ammoniaksalz, dessen Lösung sich wie das nitranissaure Ammoniak gegen Salzlösungen verhält.

Sie löst sich in Weingeist und Aether.

Chloranis-Nitranissäure.

$$C^{32}ClNH^{14}O^{16} = C^{16}ClH^{7}O^{6},C^{16}XH^{7}O^{6}.$$

Laurent. *Rev. scient.* 10, 18; *J. pr. Chem.* 27, 247.

Acide nitrochlorodraconésique.

Man leitet durch schmelzende Anis-Nitranissäure Chlorgas, löst die Masse in kochendem Weingeist und lässt krystallisiren.

Krystallisirt aus Weingeist und Aether in kleinen farblosen Nadeln. Schmilzt bei 170°, sublimirt sich dann in kleinen nadelförmigen schiefen Säulen.

			Laurent.
32 C	192	50,08	50,18
Cl	35,4	9,23	
N	14	3,65	
14 H	14	3,65	3,76
16 O	128	33,39	
$C^{32}ClNH^{14}O^{16}$	383,4	100,00	

Löst sich nicht in Wasser. Das Ammoniaksalz gibt mit etwas verdünntem Chlorbaryum, Chlorstrontium und Chlorcalcium krystallisirte Niederschläge. Es fällt Chlormangan weifs, Chlorkobalt blass rosenroth, Chlorkupfer bläulichweifs, die salpetersauren Salze des Bleioxyds, Quecksilberoxyds und Silberoxyds weifs.

Die Säure löst sich in heifsem Weingeist und Aether.

Chlornitranisyl.

$$C^{16}ClNH^6O^8 = C^{16}ClXO^4.$$

Cahours (1848). *N. Ann. Chim. Phys.* 23, 354; *J. pr. Chem.* 45, 150; *Pharm. Centr.* 1848, 600.

Nitranissäure wird vom Fünffach-Chlorphosphor in der Wärme heftig angegriffen, bei der Destillation des Rückstandes geht Chlorphosphorsäure, dann bei hoher Temperatur eine dunkelgelbe Flüssigkeit über, welche sich an feuchter Luft in Salzsäure und Nitranissäure zersetzt und mit Weingeist Nitranisvinester liefert.

Sauerstoffnitrokern $C^{16}X^3H^5O^2$.

Trinitranissäure.

$$C^{16}N^3H^5O^{18} = C^{16}X^3H^5O^2,O^4.$$

Cahours. *Compt. rend.* 24, 557.

Man behandelt Anissäure in der Kälte mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchendem Vitriolöl und verdünnt mit dem 8- bis 10fachen Volum Wasser.

Liefert mit den Alkalien, namentlich Ammoniak und Kali, sehr schöne Salze.

Sauerstoffamidkern $C^{16}AdH^7O^2$.

Anisamid.

$$C^{16}NH^9O^4 = C^{16}AdH^7O^2,O^2.$$

Cahours (1848). *N. Ann. Chim. Phys.* 23, 353; *J. pr. Chem.* 45, 149; *Pharm. Centr.* 1848, 599.

Darstellung. 1. Man behandelt Chloranisyl (VI, 499) mit trocknem Ammoniakgas, löst die gebildete Masse in Weingeist und lässt freiwillig verdunsten. — 2. Man lässt Ammoniak auf Anisvinester wirken.

Schöne Säulen.

			Cahours.
16 C	96	63,58	63,43
N	14	9,27	9,48
9 H	9	5,96	6,01
4 O	32	21,19	21,08
$C^{16}NH^9O^4$	151	100,00	100,00

Isomer mit Benzaminformester.

Anisaminsäure.

$$C^{16}NH^9O^6 = C^{16}AdH^7O^2,O^4.$$

Zinin (1855). *Petersb. Acad. Bull.* 12, 236; *Ann. Pharm.* 92, 327; *Pharm. Centr.* 1854, 354.
Cahours. *Compt. rend.* 44, 568. — *Pharm. Centr.* 1857. 465.

Bildung und Darstellung. Man sättigt 8 Theile 90procentigen Weingeist mit Ammoniakgas, setzt 1 Theil Nitranissäure zu und leitet Hydrothion ein. Nach 12 Stunden hat sich Alles zur gelben Flüssigkeit gelöst, die, zum Kochen erhitzt, Hydrothion-Ammoniak entweichen lässt und Schwefel ausscheidet. Man filtrirt, vermischt die Flüssigkeit mit Wasser und dampft ein, um Weingeist und Hydrothion völlig zu verjagen. Die so erhaltene Lösung von anisaminsaurem Ammoniak lässt auf Zusatz von Essigsäure Nadeln von Anisaminsäure fallen, die durch Behandeln der wässrigen Lösung mit Thierkohle farblos erhalten wird. Zinin.

Eigenschaften. Krystallisirt aus der wässrigen Lösung in zolllangen, dünnen, 4seitigen, stark glänzenden Säulen, aus Weingeist in dickeren, zugespitzten Säulen. Verändert sich nicht bei 140°, schmilzt bei 180° zur gelblichen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallisch erstarrt. Die wässrige Lösung reagirt sauer, schmeckt unangenehm süfslichsauer. Zinin.

			Zinin bei 120°.
16 C	96	57,48	57,62
N	14	8,38	8,71
9 H	9	5,39	5,53
6 O	48	28,75	28,14
$C^{16}NH^9O^6$	167	100,00	100,00

Verhält sich zur Nitranissäure wie die Benzaminsäure zu der Nitrobenzoesäure.

Zersetzungen. 1. Verflüchtigt sich bei vorsichtigem Erhitzen auf Platinblech, weifse, schwach riechende Dämpfe ausstofsend. — 2. Färbt sich über 180° braun und gibt bei der Destillation eine farblose, leicht erstarrende Flüssigkeit, die keine Anisaminsäure ist, während nur wenig Kohle bleibt. — 3. Löst sich in heifser verdünnter Salpetersäure anfangs ohne Veränderung, bei längerem Kochen färbt sich die Lösung roth und gibt beim Abkühlen ein Gemenge von braunen Flocken und einem weifsen Pulver. Zinin.

Verbindungen. Die Anisaminsäure löst sich in 800 Th. kochendem, schwieriger in kaltem Wasser. Krystallisirt aus mäfsig starker Salzsäure unverändert. Zinin.

Bildet mit Salzsäure eine leicht krystallisirbare Verbindung. Cahours.

Anisaminsaures Ammoniak. — Anisaminsäure bildet mit Ammoniak ein leicht lösliches, aus concentrirten Lösungen beim freiwilligen Verdunsten schwierig in quadratischen Tafeln krystallisirendes Salz, dessen durch Kochen stark eingedampfte Lösung beim Erkalten etwas Anisaminsäure abscheidet.

Die wässrige Lösung der Anisaminsäure fällt Kalk- und Barytwasser nicht.

Anisaminsaures Ammoniak gibt mit Cadmium- und Bleioxydsalzen weifse pulverförmige Niederschläge. — Wässrige Anisaminsäure fällt aus Kupferoxyd-Ammoniak hellblaue Flocken, die beim Kochen zimmtfarbig und pulverförmig werden.

Anisaminsaures Silberoxyd. — Anisaminsaures Ammoniak gibt mit Silbersalzen einen käsigen, weifsen, leicht in Ammoniak und Säuren, nicht in Wasser löslichen Niederschlag, der, bei 120° getrocknet, 39,25 Proc. Silber enthält (die Formel $C^{16}NH^8AgO^6$ fordert 39,43 Proc.), sich im Dunkeln nicht bei 120° verändert, aber beim Kochen mit der Flüssigkeit schwarz wird. — Wässrige Anisaminsäure fällt Silbersalze nicht. Zinin.

Chlorplatinsalzsaure Anisaminsäure. $C^{16}NH^9O^6,HCl,PtCl$. Wird Anisaminsäure mit etwas überschüssiger Salzsäure behandelt und der Rückstand mit kochendem Weingeist gelöst, so krystallisirt beim Abdampfen die Verbindung in braunrothen Säulen. Cahours.

Die Anisaminsäure löst sich leicht in Weingeist, weniger in Aether. Sie krystallisirt aus kochender Essigsäure unverändert.

Gepaarte Verbindungen, welche einen von $C^{16}AdH^7O^2$ abgeleiteten Kern enthalten.

Anisanilid.

$$C^{28}NH^{13}O^4 = C^{16}(NHC^{12}H^5)H^7O^2,O^2.$$

Cahours (1848). *N. Ann. Chim. Phys.* 23, 353; *J. pr. Chem.* 45, 149; *Pharm. Centr.* 1848, 600.

Phänylanisamid, Azoture d'anisyle, de phényle et d'hydrogène.

Man behandelt Chloranisyl mit Anilin und reinigt die unter Wärmeentwicklung gebildete Masse durch öfteres Krystallisiren aus Weingeist. Feine Nadeln, die bei gelinder Wärme sublimiren.

			Cahours.
28 C	168	74,01	73,94
N	14	6,17	6,44
13 H	13	5,72	5,85
4 O	32	14,10	13,77
$C^{28}NH^{13}O^4$	227	100,00	100,00

Anishydramid.

$$C^{48}N^2H^{24}O^6\ (= C^{48}AdNH^{22}O^6\ ?).$$

Cahours (1845). *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 487; *J. pr. Chem.* 36, 424; auch *Ann. Pharm.* 56, 309. — *Compt. rend.* 25, 458.
Bertagnini. *Ann. Pharm.* 88, 128.

Hydrure d'azoanisyle. Gerhardt.

Bildung Beim Einwirken von Ammoniak auf anisylige Säure (VI, 486).

Darstellung. Man lässt 1 Maafs anisylige Säure mit 4—5 Maafs gesättigtem wässrigen Ammoniak im verschlossenen Gefäfse stehen; die Mischung setzt allmälig glänzende Krystalle unter der öligen Flüssigkeit ab, die zunehmen, bis nach einem Monat Alles in eine krystallische Masse verwandelt ist, die man von etwas beigemengtem Oel durch Pressen zwischen Fliefspapier befreit.

Eigenschaften. Farblose, harte Prismen. Lässt sich pulvern. Von schwachem Geruch, der sich schwierig fortbringen lässt. CAHOURS. Schmilzt gegen 120° zur gelbbraunen Flüssigkeit. BERTAGNINI.

			CAHOURS.
48 C	368	74,23	74,23
2 N	28	7,21	7,31
24 H	24	6,18	6,14
6 O	48	12,38	12,32
$C^{48}N^2H^{24}O^6$	468	100,00	100,00

Isomer mit Anisin. Verhält sich zur anisyligen Säure wie Hydrobenzamid zum Bittermandelöl.

Zersetzungen. 1. Verwandelt sich beim 2stündigen Erhitzen auf 165—170° in Anisin. BERTAGNINI. — 2. Liefert in Weingeist gelöst mit Hydrothion-Ammoniak Thianisiol. CAHOURS.

Verbindungen. Löst sich nicht in Wasser. Löst sich in gelinde erwärmter Salzsäure, beim Erkalten krystallisirend. Löst sich in heifsem Weingeist und Aether, krystallisirt daraus beim Erkalten.

Anisin.

$C^{28}N^2H^{24}O^6$ (= $C^{48}N^2H^{22}O^6,H^2$?).

BERTAGNINI. *Ann. Pharm.* 88, 128.

Bildung und Darstellung. Anishydramid wird im Oelbade 2 Stunden auf 165—170° erhitzt, das geschmolzene Product in siedendem Weingeist gelöst und mit Salzsäure versetzt. Die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse, diese von der Mutterlauge befreit und mit Kali oder Ammoniak versetzt, gibt Anisin.

Eigenschaften. Durchsichtige Säulen. Die Lösungen reagiren stark alkalisch und schmecken bitter.

Verbindungen. Löst sich kaum in siedendem Wasser.

Die *Anisinsalze* sind krystallisirbar.

Salzsaures Anisin. — $C^{48}N^2H^{24}O^6,HCl$. — Weifse glänzende Nadeln. Enthält bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet $2\frac{1}{2}$ Atom Wasser, die bei 100° fortgehen. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist.

Chlorplatin-salzsaures Anisin. — $C^{48}N^2H^{24}O^6,HCl + PtCl^2$. — Glänzende, blass orangefarbene Blättchen. Löst sich wenig in Weingeist.

Das Anisin löst sich in Weingeist, wenig in Aether.

Stickstoffkern $C^{10}NH^9$.

Xylidin.

$$C^{16}NH^{11} = C^{16}NH^9,H^2.$$

Church. *Phil. Mag. J.* 4. Ser. 9, 453.

Bildung und Darstellung. Nitroxylol wird durch reducirende Mittel in Xylidin übergeführt. Cahours. Zur Reinigung wird das oxalsaure Xylidin wiederholt krystallisirt und durch Destilliren mit Kalk zersetzt. Wenn das Nitroxylol aus rohem Xylol dargestellt war, so sind dem Xylidin noch Cumidin und Toluidin beigemengt. Man löst alsdann das Destillat in Salzsäure, fügt hinreichend Zweifach-Chlorplatin zu, löst den etwa entstehenden Niederschlag in wenig Wasser und lässt über Vitriolöl verdunsten. Es schiefst zuerst Chlorplatin-salzsaures Cumidin, später das Xylidindoppelsalz in kurzen gelben Nadeln an, welche mit Natron destillirt fast farbloses Xylidin geben. Church.

Eigenschaften. Fast farbloses Oel. Siedet bei 213—214°. Reagirt schwach alkalisch.

Isomer mit Vinanilin, Biformanilin, Vinepicolin und Collidin.

Zersetzungen. Das Xylidin nimmt rasch Sauerstoff aus der Luft auf, färbt sich röthlich und verharzt nach und nach.

Schwefelsaures Xylidin. — Krystallisirt aus Wasser in langen farblosen Nadeln.

			Church.
$C^{16}NH^{12}O$	130	76,47	
SO^3	40	23,52	23,41
$C^{16}NH^{11},HO,SO^3$	170	100,00	

Löst sich schwer in kaltem Wasser, die Lösung reagirt sauer.

Chlorplatin-salzsaures Xylidin. — (*Darstellung* siehe oben). — Kurze gelbe, sternförmig gruppirte Nadeln oder abgestumpfte orangefarbene Säulen.

			Church
Pt	98,7	30,19	30,27
$C^{16}NH^{12}Cl^3$	228,2	69,81	
$C^{16}NH^{11},HCl,PtCl^2$	326,9	100,00	

Collidin.

$$C^{16}NH^{11} = C^{16}NH^9,H^2.$$

Th. Anderson (1855). *N. Phil. Mag. J.* 9, 145, 214; *Pharm. Centr.* 1855, 259; *Chem. soc.* 7, 97; *Ann. Pharm.* 94, 360; *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 501.

Greville Williams. *New Edinb. n. phil. J.* 2, 324; *Chem. Gaz.* 1855, 308; *J. pr. Chem.* 66, 338; *N. Ann. Chim. Phys.* 45, 490.

Bildung. Bei der trocknen Destillation thierischer Substanzen und der Steinkohlen.

Darstellung. 1. Man versetzt den über 170° siedenden Theil des aus dem Knochenöl erhaltenen Gemisches flüchtiger Basen (VI, 262) mit viel starker Salpetersäure, welche sehr heftig darauf einwirkt, indem die Säure sich tief roth färbt und beim Kochen salpetrige

Dämpfe und Bittermandelgeruch entwickelt. Der bei 182° siedende Theil muss beim Vermischen mit Salpetersäure gut abgekühlt werden, um Explosionen zu vermeiden. Die saure Lösung trübt sich beim Vermischen mit Wasser, indem sich ein rothgelbes Oel ausscheidet, welches unreines Nitrobenzin zu sein scheint; die saure Lösung wird durch feuchtes Papier filtrirt, das Filtrat einige Zeit gekocht, um die letzten Spuren neutraler Oele zu verjagen, mit Kali gesättigt und destillirt. Das mit dem Wasser übergehende Oel wird wiederholt rectificirt und der bei 178—180° siedende Theil aufgefangen. Der über 170° siedende Theil des Gemisches von Basen hält viel Anilin, welches weder durch wiederholtes Rectificiren noch durch Umkrystallisiren der oxalsauren Salze entfernt werden kann; durch Einwirkung von Salpetersäure wird es zerstört, während die mit dem Collidin homologen Basen unzersetzt bleiben. — Der bei 172—180° siedende Theil liefert, auf diese Weise behandelt, beim Destilliren mit Kali ein bei 160° ins Kochen kommendes Oel, welches hauptsächlich aus Lutidin besteht; erst der über 180° siedende Theil liefert ein gröfstentheils bei 179° übergehendes Oel, welches beim Rectificiren reines Collidin liefert. Anderson. — 2. Das durch Destilliren vom Cinchonin mit Kali erhaltene Gemenge von Chinolin mit andern Basen wird einer oft wiederholten fractionirten Destillation unterworfen; der zwischen 177 und 182° siedende Theil liefert mit Platinlösung Chlorplatin-salzsaures Collidin. Auch aus dem bei 182—187° siedenden Theil kann dieses Salz erhalten werden, wenn man zuvor durch Behandeln mit mäfsig starker Salpetersäure eine andere beigemengte Base zerstört hat. Gr. Williams.

3. Gr. Williams kocht die bei der Destillation des bituminösen Schiefers von Dorsetshire erhaltene, mit Vitriolöl versetzte Naphta mit Wasser, bis aller Theer verharzt und alles Pyrrhol entfernt ist, engt die Flüssigkeit ein, sättigt sie mit Kalk oder Kali und destillirt, übersättigt das Destillat mit Salzsäure, entfernt das nicht basische Oel, übersättigt die saure Flüssigkeit mit Kalk oder Kali und destillirt; das Destillat wird von Ammoniak durch Waschen mit starkem Kali befreit, mit festem Kalihydrat getrocknet und darauf so lange einer wiederholten fractionirten Destillation unterworfen, bis Flüssigkeiten von constantem Siedepunct erhalten werden. Der geringe zwischen 132 und 138° übergegangene Theil besteht aus Lutidin, gemengt mit etwas Picolin (aus der Mutterlauge der daraus erhaltenen chlorplatinsalzsauren Lutidin erhält man Picolindoppelsalz), der zwischen 149 und 155° und zwischen 177 und 182° erhaltene Theil aus reinem Lutidin, das zwischen 227 und 258° Uebergegangene besteht aus Collidin. Die über 260° übergegangene geringe Menge enthält Parvolin, $C^{18}NH^{13}$. — 4. Das aus dem Steinkohlenöl erhaltene Gemenge flüchtiger Basen (V, 286) wird wie bei 1. mit Salpetersäure behandelt und einer oft wiederholten fractionirten Destillation unterworfen; das zwischen 150 und 155° Uebergehende ist Lutidin, nach diesem geht eine geringe Menge Collidin über. Greville Williams.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von stark gewürzhaftem, nicht unangenehmem Geruch. Spec. Gew. 0,921. Siedpunct 179°. Bildet mit einem mit Salzsäure befeuchteten Stabe weifse Nebel. Anderson.

			Anderson.		Greville Williams.
16 C	96	79,33	79,03	79,34	79,43
N	14	11,58	11,56	11,55	11,76
11 H	11	9,09			
$C^{16}HH^{11}$	121	100,00			

Isomer mit Biformanilin, Vinanilin, Vinepicolin und Xylidin.

Das von Anderson untersuchte Collidin war aus Knochenöl, das von Gr. William aus Schieferöl dargestellt.

Unlöslich in Wasser; löst etwas Wasser, das es an Kalihydrat wieder abgibt. Löst sich leicht in Säuren, neutralisirt sie aber nicht. Fällt nicht die Lösungen der Baryt-, Bittererde-, Kalk-, Mangan- oder Nickelsalze, fällt Alaunerde, Chromoxyd, Zinkoxyd, Eisenoxyd Quecksilberoxydul aus ihren Lösungen, fällt salpetersaures Bleioxyd, nicht Bleizucker. Anderson.

Bildet mit Sublimat ein Doppelsalz, das in käsigen niederfällt, die aus heifsem Wasser in Nadeln krystallisiren. Anderson.

Chlorplatin-salzsaures Collidin bildet pomeranzengelbe Flocken.

				Gr. Williams.		
			Anderson.	a.	b.	c.
16 C	96	29,33	28,88	29,30	29,40	29,40
N	14	4,31				
12 H	12	3,66	3,60	3,55	3,83	3,83
Pt	98,7	30,16	30,18	29,99	30,08	30,07
3 Cl	106,5	32,54				
$C^{16}NH^{11},HCl+PtCl^2$	327,2	100,00				

Das von Anderson analysirte Salz war aus Knochenöl dargestellt, das von Gr. Williams untersuchte a. aus Cinchonin, b. aus Steinkohlenöl, c. aus Schieferöl erhalten.

Das Collidin löst sich leicht in *Weingeist*, *Aether*, *flüchtigen* und *fetten Oelen*. Anderson.

Vinecollidin.

$$C^{20}NH^{15} = C^{16}N(C^4H^5)H^{10}.$$

Anderson. *N. N. Phil. Mag. J.* 9, 221; *Ann. Pharm.* 94, 365.
Aethylcollidin.

Beim Erwärmen von Iodäthyl mit Collidin im Wasserbad scheidet sich eine ölige Flüssigkeit aus, welche von dem überflüssigen Iodvinafer befreit, weder in der Kälte noch nach dem Auflösen in möglichst wenig absolutem Weingeist durch Zusatz von Aether krystallisirt erhalten wird.

Chlorplatinsalzsaures Vinecollidin. — Man zersetzt das ölige Hydriodvinecollidin durch salpetersaures Silberoxyd, fällt aus dem Filtrat das überschüssige Silber durch Salzsäure und versetzt das Filtrat mit concentrirter Chlorplatinlösung; es entsteht ein wenig löslicher und fein krystallischer Niederschlag.

			Anderson.
20 C	120	34,06	
16 H	16	4,50	
N	14	3,68	
3 Cl	106,4	29,98	
Pt	98,7	27,78	27,65
$C^{20}NH^{15}HCl,PtCl^2$	355,1	100,00	

Stammkern $C^{16}H^{12}$.

Sauerstoffkern $C^{16}H^{10}O^2$.

Betaorcin.

$$C^{16}H^{10}O^4 = C^{16}H^{10}O^2,O^2.$$

J. STENHOUSE (1848). *Ann. Pharm.* 68, 104; *Phil. Mag. J.* 33, 300; *J. pr. Chem.* 45, 181.

Bildung und Darstellung. 1. Man unterwirft die getrocknete rohe Usninsäure der trocknen Destillation. Ein Theil des Betaorcins sublimirt in grofsen gelben Krystallen, der gröfsere findet sich in dem harzigen Destillat und kann durch wiederholtes Auskochen mit viel Wasser dem Harze entzogen werden. Das Decoct wird zum Syrup abgedampft und offen hingestellt, wo sich nach 2 bis 3 Tagen braune Krystalle bilden, die durch Pressen zwischen Papier von der färbenden und harzigen Materie befreit und durch wiederholtes Krystallisiren zuerst aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle, dann aus schwachem Weingeist und rasches Entfernen der sich an der Luft röthenden Mutterlaugen rein erhalten werden.

2. Man kocht Usninsäure mit Baryt oder Kalk, leitet Kohlensäure hindurch, filtrirt, dampft zur Trockne ab und zieht mit Aether aus, welcher beim Verdunsten gelbliche Krystalle lässt, wie bei 1. zu reinigen. Dieses Verfahren ist weniger vortheilhaft.

Eigenschaften. Krystallisirt aus Weingeist in grofsen, wohl ausgebildeten, glänzenden Säulen des 2 und 1axigen Systems, die kürzer als die aus Wasser erhaltenen sind. $\infty P . P . \frac{1}{2}P . 0P . \infty . P\infty$. MILLER. Schmeckt schwach süfs. Neutral. Schmilzt nicht bei 109°. Sublimirt beim Erhitzen völlig in stechenden Dämpfen. Die lufttrocknen Krystalle verlieren nichts im Vacuum über Vitriolöl, aber bei 100° verdampft Wasser und viel Betaorcin, so dass der Verlust bis 30 Proc. und weiter geht.

Im Vacuum über Vitriolöl getrocknet.			STENHOUSE.	
16 C	96	69,56	68,70 bis	69,20
10 H	10	7,24	7,22 „	7,50
4 O	32	23,20	24,08 „	23,30
$C^{16}H^{10}O^4$	138	120,00	100,00	100,00

STENHOUSE gab die empirische Formel $C^{38}H^{24}O^{10}$, welche 68,68 C und 7,22 H fordert, GERHARDT die obige. Ist nach STRECKERS früherer Vermuthung $C^{34}H^{18}O^6,3HO$ (Rechnung 68,7 C und 7,1 H), wodurch die Bildung aus Usninsäure, wenn solche $C^{38}H^{18}O^{14}$, erklärt würde ($C^{38}H^{18}O^{14} = C^{34}H^{18}O^6 + 4CO^2$. *Ann. Pharm.* 68, 114).

Homolog dem Orcin. GERHARDT (*Compt. chim.* 1849, 127).

Zersetzungen. 1. Entzündet sich leicht und verbrennt mit stark rufsender Flamme. — 2. Färbt sich mit Ammoniak in wenigen Minuten prächtig blutroth, schneller als Orcin, und wird beim Stehen dunkler, jedoch nicht rothbraun, wie Orcin. — 3. Liefert mit kohlensaurem oder Aetzkali einen purpurrothen Farbstoff, wohl denselben amorphen rothen Körper, den KNOP (*Ann. Pharm.* 49, 107) bei der Bereitung des

usninsauren Kalis beobachtete. — 4. Färbt sich mit Chlorkalklösung blutroth, nicht violett.

Verbindungen. Betaorcin löst sich viel weniger in kaltem Wasser als Orcin, leicht in kochendem.

Die weingeistige Lösung fällt nicht Baryt-, Blei-, Eisen-, Kupfersalze und salpetersaures Silberoxyd, auch nicht bei Ammoniakzusatz. Bleiessig erzeugt in ihr einen im Ueberschusse löslichen, sehr veränderlichen Niederschlag, der sich an der Luft schnell tiefroth färbt.

Das Betaorcin löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Stickstoffkern $C^{16}NH^{11}$.

Spartëin.

$C^{15}NH^{13}$ oder $C^{16}NH^{13} = C^{16}NH^{11},H^2$?

J. STENHOUSE (1851). *Ann. Pharm.* 78, 15; *Pharm. Centr.* 1851. 439.

Vorkommen. Im *Spartium Scoparium.*

Darstellung. Man erschöpft zerkleinertes Spartium Scoparium mit Wasser durch 6—8stündiges Kochen, engt den Auszug auf $^1/_{10}$ ein, seiht die nach 24 Stunden entstandene, Blattgrün und Scoparin haltende grüne Gallerte von der Flüssigkeit ab und wäscht sie mit etwas Wasser. Den Rückstand löst man in kochendem, schwach salzsäurehaltigen Wasser und filtrirt, worauf die Flüssigkeit beim Erkalten wieder zur Gallerte erstarrt, die man durch Abseihen und Auspressen entfernt und mit wenig Wasser wäscht. Die saure Mutterlauge durch Verdunsten eingeengt und mit überschüssigem kohlensauren Natron destillirt, liefert ein stark bitteres Destillat. Dieses wird mit Kochsalz gesättigt und rectificirt, worauf zuerst Ammoniak, dann Spartëin als farbloses schweres Oel in geringer Menge übergeht, von dem man durch öfteres Zurückgiefsen des wässrigen Destillats noch mehr erhält, und welches durch Chlorcalcium getrocknet und für sich im Kohlensäurestrome destillirt — oder auch im Vacuum über Vitriolöl, so lange noch Gewichtsabnahme erfolgt, getrocknet — rein erhalten wird. — Die niedrigen, auf sonnigen Stellen gewachsenen Pflanzen liefern die grösste Ausbeute.

Eigenschaften. Farbloses und völlig durchsichtiges, dickflüssiges Oel. Schwerer als Wasser. Siedet bei 288°. Reagirt stark alkalisch. Riecht schwach, dem Anilin ähnlich, rectificirt anders, unangenehm. Schmeckt sehr bitter. Wirkt stark narkotisch, doch weniger als Coniin und Nicotin. Ein Tropfen in Essigsäure gelöst einem Kaninchen oder einem kleinen Hunde eingegeben, bewirkt Aufregung, welcher eine 5—6 Stunden anhaltende Betäubung folgt. 4 Gran tödten ein grofses Kaninchen nach 3 Stunden, nachdem Aufregung, dann Schlaf eingetreten, ohne starke Zuckungen.

I.			II.			STENHOUSE. a.	STENHOUSE. b.
15 C	90	76,91	16 C	96	78,05	76,68	76,70
N	14	11,99	N	14	11,38		
13 H	13	11,10	13 H	13	10,57	11,01	11,17
$C^{15}NH^{13}$	117	100,00	$C^{16}NH^{13}$	123	100,00		

a war über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, b über Vitriolöl im Vacuum getrocknet. Die Formel I ist von STENHOUSE, II von GERHARDT (*Traité*, 4, 236) aufgestellt, wo aber die procentische Zusammensetzung unrichtig berechnet ist.

Zersetzungen 1. Färbt sich an der Luft nach einigen Tagen braun. 2. Färbt sich beim Destilliren gelblich. 3. Wird durch *Brom* unter Erhitzung in braunes Harz verwandelt. 4. Wird beim Kochen mit überschüssiger *Salzsäure* zersetzt, die Lösung riecht nach Mäusen. 5. Zersetzt sich langsam beim Kochen mit rauchender *Salpetersäure*. Wasser fällt nach dem Verdunsten der Salpetersäure leichte Flocken. Die von den Flocken getrennte Flüssigkeit gibt mit Chlorkalk Chlorpikrin, mit Kali gesättigt bei der Destillation eine flüchtige Base. 6. Bildet mit *Kali* destillirt kein Anilin.

Verbindungen. Das Spartëin löst sich wenig in *Wasser*, nimmt jedoch in Berührung damit etwas Wasser auf, trübe werdend.

Das Spartëin sättigt die Säuren vollkommen, das salzsaure und salpetersaure Salz sind im Vacuum nicht krystallisirbar.

Spartëinlösung fällt aus neutralem *Kupferchlorid* eine grüne Verbindung. Es fällt neutrales und basisch-essigsaures *Bleioxyd*.

Chlorquecksilber-Spartëin. Die salzsaure Lösung des Spartëins gibt mit Sublimat einen weifsen krystallischen Niederschlag, den man abfiltrirt, wäscht und aus warmer verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. 2 und 2gliedrige Säulen von starkem Glanze. ($\infty\breve{P}\infty$. $\infty\bar{P}\infty$. $\infty\bar{P}2$. $\infty\breve{P}2$. P . $\breve{P}\infty$.) MILLER. Verliert, im Vacuum getrocknet, bei 100° kein Wasser. Löst sich kaum in Wasser, leicht auf Zusatz von Salzsäure. Löst sich kaum in Weingeist.

I.			II.			STENHOUSE.
15 C	90	31,14	16 C	96	32,54	30,77
N	14	4,84	N	14	4,74	
14 H	14	4,87	14 H	14	4,74	5,26
Hg	100,2	34,62	Hg	100,2	33,97	34,09
2 Cl	70,8	24,53	2 Cl	70,8	24,01	24,22
$C^{15}NH^{13}$,HCl,HgCl	288,0	100,00	$C^{16}NH^{13}$,HCl,HgCl	295,0	100,00	

Den Wasserstoff fand STENHOUSE zu hoch, da Quecksilber mit überging.

Salzsaures Spartëin fällt *Dreifachchlorgold* gelb krystallisch. Der Niederschlag löst sich schwierig in Wasser, leicht in warmer Salzsäure, daraus beim Erkalten in glänzenden, glimmerartigen Krystallen sich ausscheidend. Er löst sich schwierig in Weingeist.

Chlorplatin-salzsaures Spartëin. Das salzsaure Spartëin gibt mit Zweifachchlorplatin reichlichen gelben Niederschlag, der in warmer concentrirter oder mit gleich viel Wasser verdünnter Salzsäure gelöst, beim Erkalten krystallisirt erhalten wird.

Ansehnliche, glänzende 2 u. 2gliedrige Krystalle. (Fig. 73 ohne a; ∞P . $\infty\breve{P}\infty$. $\infty\bar{P}\infty$. $\bar{P}\infty$. $\breve{P}\infty$. — y:y = 105°24′; i:i = 98°48′.) MILLER. Luftbeständig. Verliert, im Vacuum getrocknet, langsam bei 100°, schnell bei 130—150 ohne weitere Veränderung 5,54 Proc. Wasser (2 Atom = 5,18 Proc.). Wird beim Kochen mit Wasser oder Weingeist zersetzt. Löst sich in warmer Salzsäure, nicht in kaltem Wasser und Weingeist.

I.		
15 C	90	26,38
N	14	4,10
16 H	16	4,68
2 O	16	4,73
Pt	98,7	28,93
3 Cl	106,2	31,18
$C^{15}NH^{13},HCl,PtCl^{2}+2Aq.$	340,9	100,00

II.			Stenhouse. Im Vacuum getrocknet.
16 C	96	27,67	26,44
N	14	4,03	
16 H	16	4,62	4,87
2 O	16	4,61	
Pt	98,7	28,45	28,78
3 Cl	106,2	30,62	30,64
$C^{16}NH^{13},HCl,PtCl^{2}+2Aq.$	346,9	100,00	

Pikrinsaures Spartëin. Kalt gesättigte weingeistige Pikrinsäure fällt in Weingeist gelöstes Spartëin beim Kochen gelb. Der krystallische Niederschlag abfiltrirt, mit wenig heifsem Wasser gewaschen, dann in viel kochendem Weingeist gelöst, gibt beim Erkalten desselben 1—2 Zoll lange, glänzende, spröde Nadeln, dem pikrinsauren Kali ähnlich. Luftbeständig. Verliert, im Vacuum getrocknet, bei 100° nicht an Gewicht.

Verpufft beim Erhitzen ziemlich stark. Wird durch wässriges Kali erst in der Hitze in pikrinsaures Kali und Spartëin zerlegt. Löst sich wenig in kaltem Wasser. Es löst sich in Weingeist, selbst kochendem, sehr wenig.

I.			II.			Stenhouse.
27 C	164	46,81	28 C	168	47,72	46,57
4 N	54	16,20	4 N	56	15,90	15,68
16 H	16	4,62	16 H	16	4,57	4,81
14 O	112	32,37	14 O	112	31,81	32,94
$C^{15}NH^{13},C^{12}X^{3}H^{3}O^{2}$ 346		100,00	$C^{16}NH^{13},C^{12}X^{3}H^{3}O^{2}$ 352		100,00	100,00

Sauerstoffstickstoffkern $C^{16}NH^{7}O^{4}$.

Apophyllénsäure.

$$C^{16}NH^{7}O^{8} = C^{16}NH^{7}O^{4},O^{4}.$$

Wöhler (1844). *Ann. Pharm.* 50, 24.
Th. Anderson. *R. Soc. Edinb. Transact.* 20, 347; *Ann. Pharm.* 86, 196; *Pharm. Centr.* 1853, 187.

Bildung. 1. Bei der Zersetzung des chlorplatin-salzsauren Cotarnins. Wöhler. 2. Bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Cotarnin. Anderson.

Darstellung. 1. Man löst Cotarnin in Salpetersäure, die mit 2 Maafs Wasser verdünnt ist, setzt starke Salpetersäure zu, und erhitzt zum Kochen, wo sich reichlich rothe Dämpfe entwickeln. Wenn eine Probe der Flüssigkeit mit Weingeist und Aether gemischt bald

Krystalle abscheidet, — erscheinen die Krystalle nicht, so wird weiter erwärmt — so behandelt man die ganze Flüssigkeit wie die Probe und filtrirt die nach 24 Stunden ausgeschiedenen Krystalle ab, die durch Umkrystallisiren, nöthigenfalls unter Mitwirkung von Thierkohle, rein erhalten werden. Ein grofser Ueberschufs von Salpetersäure erschwert die Abscheidung der Apophyllénsäure. ANDERSON. 2. Als chlorplatin-salzsaures Cotarnin mit Hydrothion zersetzt wurde, fand sich im Rückstande der vom Schwefelplatin abfiltrirten und mit Barythydrat verdunsteten Flüssigkeit apophyllénsaurer Baryt, aus dem nach dem Ausziehen des Cotarnins mit Weingeist und Kochen des Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure eine gelbe, nach Wochen krystallisirte Apophyllénsäure absetzende Lösung erhalten wurde. WÖHLER.

Eigenschaften. Krystallisirt beim Erkalten der kochend gesättigten Lösung in wasserfreien länglichen Säulen, die in der Wärme nicht verwittern. Röthet stark Lackmus. Schmeckt schwach sauer. WÖHLER. Schmilzt bei 205°, beim Erkalten krystallisch erstarrend. ANDERSON.

			ANDERSON. bei 100°
16 C	96	53,04	52,79
N	14	7,73	
7 H	7	3,86	4,00
8 O	64	35,37	
$C^{16}NH^7O^8$	181	100,00	

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim Erhitzen, verkohlt und entwickelt eine ölige, stark alkalische Flüssigkeit, die nach Chinolin riecht. WÖHLER. Gibt beim Destilliren aufser einer Base, die sich mit Chlorkalk nicht färbt, ein neutrales Oel. ANDERSON. 2. Kann durch Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt werden. ANDERSON.

Verbindungen. — Mit *Wasser*. — a. *Gewässerte Apophyllénsäure.* Krystallisirt aus der nicht siedend gesättigten Lösung in farblosen, sehr scharfen Rhombenoktaedern, deren Form sich einem Quadratoktaeder nähert. Winkel der Basis ungefähr 88° und 92°. Kantenwinkel ungefähr 106°28', 105°24' und 190°. Die Krystalle sind parallel mit der Basis sehr leicht spaltbar mit perlglänzender Fläche, wie die Krystalle des Apophyllits (daher der Name).

Verliert das Wasser, ungefähr 9 Proc. betragend, weit unter 100° (2 Atom = 9,04 Proc.). WÖHLER.

b. *Wässrige Apophyllénsäure.* Die Apophyllénsäure löst sich sehr schwer und langsam in Wasser.

Sie löst sich in Vitriolöl. ANDERSON.

Apophyllénsaure Salze. Die apophyllénsauren Salze sind alle sehr leicht löslich.

Apophyllénsaures Ammoniak. Kleine prismatische Nadeln. Leicht in Wasser löslich.

Apophyllénsaurer Baryt. Wird durch Digeriren der Säure mit kohlensaurem Baryt und Zusatz von Weingeist in warzenförmigen Krystallen erhalten. ANDERSON.

Das apophyllénsaure Ammoniak fällt nicht die *Bleioxydsalze.* WÖHLER.

Apophyllénsaures Silberoxyd. Wird durch Digestion der Apophyllénsäure mit feuchtem kohlensauren Silberoxyd und Fällen mit Weingeist und Aether erhalten. Krystall-Pulver. Verbrennt beim Erhitzen langsam, metallisches Silber lassend. Löst sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist und Aether. ANDERSON.

			ANDERSON.
16 C	96	33,22	32,65
N	14	4,85	
6 H	6	2,08	2,30
Ag	108,1	37,52	37,33
8 O	64	22,33	
$C^{16}NH^6AgO^8$	288,1	100,00	

Apophyllénsaures und salpetersaures Silberoxyd. Apophyllénsaures Ammoniak gibt mit salpetersaurem Silberoxyd nach einiger Zeit kleine Krystallsterne, die sich bald zu zeolithartigen Gruppen von feinen Nadeln vermehren. Verpufft beim Erhitzen heftig, wie oxalsaures Silberoxyd. Löst sich wenig in Wasser.

			ANDERSON.
16 C	96	20,95	20,92
2 N	28	6,11	
6 H	6	1,30	3,20
2 Ag	216,2	47,20	49,70
14 O	112	24,44	
$C^{16}N^2H^6Ag^2O^{14}$	458,2	100,00	

Die Apophyllénsäure löst sich nicht in Weingeist und Aether.

Stammkern $C^{16}H^{14}$.

Sauerstoffkern $C^{16}H^{12}O^2$.

Camphren.
$C^{16}H^{12}O^2$.

J. CHAUTARD. *Compt. rend.* 44, 66; *J. pr. Chem.* 71, 310; *Chem. Centralbl.* 1857, 156.

Darstellung. Man erhitzt 250 Gramm Japancampher mit 1 Kilogr. Vitriolöl, wo dunkelgelbe Lösung entsteht, 12 bis 13 Stunden im Wasserbade, verdünnt mit Wasser, wäscht das niedergefallene Oel mit Kalilauge und destillirt es über Chlorcalcium. Es geht bei 240° farbloses Camphren über, etwa $^2/_3$ betragend, dann bei steigender Temperatur ein Gemenge von Camphren und Campher, das man für sich auffängt, und durch nochmaliges 2stündiges Erwärmen mit Vitriolöl im Wasserbade vom unzersetzten Campher befreit.

Eigenschaften. Farbloses Oel. Kocht bei 240°, erstarrt nicht bei — 10°.

Wirkt nicht auf das polarisirte Licht. Spec. Gew. 0,974 bei 6°. Riecht schwach, gewürzhaft. Dampfdichte = 4,517.

			Chautard.
16 C	96	77,42	77,14
12 H	12	9,68	9,64
2 O	16	12,90	13,22
$C^{16}H^{12}O^{2}$	124	100,00	100,00

	Maafs.	Dichte.
C-Dampf	16	6,6560
H-Gas	12	1,4553
O-Gas	1	1,1093
Camphren-Dampf	2	9,2206
	1	4,6103

Zersetzungen. 1. Wird von kochender *Salpetersäure* unter Entwicklung von salpetriger Säure gelöst. Wasser fällt aus der Lösung weiches nicht krystallisirbares in Weingeist lösliches Harz. Dabei entsteht weder Campher noch Camphersäure. 2. Wird durch rauchende *Schwefelsäure* roth gefärbt, ohne dass Verbindung entsteht. 3. Bildet mit *Kalihydrat* bei Luftabschluss geschmolzen beim Erkalten erstarrende Masse, aus der sich gelbes Harz ausscheiden lässt. Dieses gibt beim Destilliren keinen Campher.

Sauerstoffkern $C^{16}H^{10}O^{4}$.

Cholesterinsäure.

$$C^{16}H^{10}O^{10} = C^{16}H^{10}O^{4},O^{6}.$$

Redtenbacher (1846). *Ann. Pharm.* 57, 145.
Schlieper. *Ann. Pharm.* 58, 385.
Gundelach u. Strecker. *Ann. Pharm.* 62, 226.

Cholesterinsäure.

Bildung. Beim Einwirken von Salpetersäure 1. auf Choloidinsäure und 2. auf Gallenfett, Redtenbacher; 3. auf Cholsäure, Schlieper; 4. auf Hyocholinsäure, Gundelach u. Strecker.

Darstellung. 1. Der Rückstand, welcher bei der Behandlung von Choloidinsäure mit Salpetersäure nach dem Abdestilliren der flüchtigen Producte in der Retorte bleibt, besteht aus krystallischer Choloidansäure und aus einer gelbbraunen sauren Flüssigkeit, welche Kleesäure, Cholesterinsäure, Salpetersäure und ein Weichharz enthält. Diese Flüssigkeit wird von der Choloidansäure durch Glaspulver abfiltrirt, mit Wasser verdünnt, vom Weichharz abfiltrirt, das Filtrat abgedampft, wieder mit Wasser verdünnt, wiederholt abgedampft u. s. w., bis das Weichharz abgeschieden ist. Die Flüssigkeit wird mit Ammoniak neutralisirt, durch überschüssiges salpetersaures Silberoxyd gefällt und gekocht. Es fällt kleesaures Silberoxyd nieder, cholesterinsaures Silberoxyd bleibt gelöst, welches beim Erkalten der kochend filtrirten Flüssigkeit krystallisirt erhalten wird, und aus welchem die Cholesterinsäure durch Vertheilen der Krystallkrusten in Wasser, Einleiten von Hydrothion, Erwärmen, Filtriren und Abdampfen des Filtrats als gummiartige Masse erhalten wird. Redtenbacher.

2. Aus *Gallenfett.* Gallenfett wird mit mäfsig starker Salpetersäure destillirt und das Destillat wiederholt cohobirt, so lange sich noch Einwirkung zeigt. Zuletzt wird Wasser in die Retorte gegossen, um die flüchtigen Säuren völlig überzuziehen, und der Rückstand mit Wasser verdünnt, wo sich etwas Weichharz abscheidet. Die filtrirte Lösung lässt nach dem Abdampfen Cholesterinsäure. REDTENBACHER.

3. Aus *Cholsäure.* Man erwärmt Cholsäure mit Salpetersäure in einer Retorte, wo unter starkem Aufsteigen und Entwicklung rother Dämpfe heftige Einwirkung stattfindet, kocht, falls auf der Flüssigkeit noch beim Erkalten erstarrende Oeltropfen schwimmen, 5—6 Tage oder bis jede Entwicklung salpetriger Säure verschwunden und verdunstet die rückbleibende gelbliche Flüssigkeit im Wasserbade, wo ein durchsichtiges gelbliches Gummi bleibt, von unzersetzter Cholsäure durch wiederholtes Lösen in Wasser, Filtriren und Eindampfen, bis der Rückstand sich klar löst, zu trennen. Hierbei bilden sich weder flüchtige Säuren noch Kleesäure. SCHLIEPER.

4. Aus *Hyocholinsäure.* Hyocholinsäure wird so lange mit rauchender Salpetersäure destillirt, als diese noch salpetrige Säure entwickelt; die rückständige Flüssigkeit mit vielem Wasser verdünnt, vom Harz abgegossen, concentrirt, mit Ammoniak gesättigt, (welches rothe Färbung bewirkt), stark eingedampft und mit Weingeist vermischt, setzt allmälig Krystalle von kleesaurem Ammoniak ab. Die Mutterlauge liefert, mit Weingeist vermischt, wo sich salpetersaures Ammoniak abscheidet, und mit Chlorcalcium gefällt, cholesterinsauren Kalk als rostbraunen gallertartigen Niederschlag, den man durch Waschen mit wässrigem Weingeist, wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Weingeist heller erhält, und durch Fällen der wässrigen Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd in cholesterinsaures Silberoxyd überführt. GUNDELACH u. STRECKER.

Eigenschaften. Bleibt beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung als gummiartige, im Innern weichbleibende, lichtgelbe Masse zurück. Schmeckt ziemlich sauer, stark bitter. REDTENBACHER.

Zersetzungen. Entwickelt beim Erhitzen in Röhrchen braunen, stechenden, bitteren Dampf und hinterlässt Kohle. Verbrennt an der Luft mit rufsender Flamme. REDTENBACHER.

Verbindungen. Die Cholesterinsäure erweicht an feuchter Luft. Sie löst sich leicht in Wasser zur gelben Flüssigkeit.

Die cholesterinsauren Alkalien und alkalischen Erden krystallisiren nicht, lösen sich in Wasser. REDTENBACHER.

Cholesterinsaurer Kalk. Das nach 4 dargestellte Kalksalz gab bei 100° getrocknet 24,2 Proc. CaO, 39,7 C und 5,4 H. ($C^{16}Ca^{2}H^{8}O^{10}$ = 25,0 Proc. CaO, 42,4 C und 3,6 H.)

Löst sich leicht in kaltem Wasser, durch Kochen fällbar. Die Lösung wird nach zweimonatlichem Stehen an der Luft durch Säuren in braunen Flocken gefällt. — Die wässrige Lösung wird durch Weingeist gefällt. GUNDELACH u. STRECKER.

Die cholesterinsauren Alkalien fällen Metallsalze gelblich, Eisenoxydsalze gelbbraun, Kupfersalze zeisiggrün. REDTENBACHER.

Cholesterinsaures Silberoxyd. *Darstellung* VI, 519, 1. — Oder man fällt den nach 4 erhaltenen cholesterinsauren Kalk mit salpetersaurem Silberoxyd, wo gelbliche Flocken niederfallen. GUNDELACH u. STRECKER.

Um das Silbersalz krystallisirt zu erhalten, versetzt man die Flüssigkeit mit etwas salpetersaurem Ammoniak, welches lösend wirkt, kocht auf, wo sich das meiste löst, und filtrirt kochend, beim Erkalten und Einengen der Mutterlauge werden gelbliche körnige Krystallkrusten erhalten. SCHLIEPER. GUNDELACH u. STRECKER.

			REDTENBACHER.		SCHLIEPER.	GUNDELACH u. STRECKER.
	Bei 100° getrocknet		a.	b.		
16 C	96	23,99	23,70	23,90	23,81	24,1
8 H	8	1,99	2,23	2,31	2,35	2,4
8 O	64	15,99	15,82	16,28	16,14	15,8
2 AgO	232,2	58,03	58,25	57,51	57,70	57,7
$C^{16}Ag^2H^8O^{10}$	400,2	100,00	100,00	100,00	100,00	100,0

a aus Choloidinsäure, b aus Gallenfett erhalten.

Die Cholesterinsäure löst sich leicht in Weingeist zur gelblichen Flüssigkeit. REDTENBACHER.

Stickstoffkern $C^{16}NH^{13}$.

Coniin.

$$C^{16}NH^{15} = C^{16}NH^{13},H^2.$$

A. L. GISEKE (1827). *Br. Arch.* 20, 97.
R. BRANDES. *Br. Arch.* 20, 111.
TROMMSDORF. *N Tr.* 12, 2, 49
GEIGER. *Mag. Pharm.* 35, 72 u. 259.
LIEBIG. *Mag. Pharm.* 36. 159.
BOUTRON-CHARLARD u. O. HENRY. *Ann. Chim. Phys.* 61, 337; *J. Pharm.* 22, 277.
ORTIGOSA. *Ann. Pharm.* 42, 313.
BLYTH. *Quart. J. Chem. Soc. Lond.* 1, 345; *Ann. Pharm.* 70, 73.
A. W. HOFMANN *Ann. Pharm.* 74, 175.
v. PLANTA u. A. KEKULÉ. *Ann. Pharm* 89, 129.
WERTHEIM. *Ann. Pharm.* 100, 335; *Pharm. Centr.* 57, 41.

Conicin. BERZELIUS. *Conine.*

Von GISEKE (1827) als unreines schwefelsaures Salz, von GEIGER (1831) rein erhalten und als organisches Alkali erkannt, was von DESCHAMPS (*J. pharm.* 21, 74; 22, 231) bestritten, von BOUTRON-CHARLARD u. HENRY bestätigt wurde.

Vorkommen. Im Kraut und Samen von *Conium maculatum.* — Auch in den Blüthen desselben. WERTHEIM.

Bildung. Beim Erhitzen des Conydrins mit wasserfreier Phosphorsäure. WERTHEIM.

Durch Behandeln des weingeistigen Extractes der Imperatoriawurzel mit Kali erhielt WAGNER eine flüchtige Base, welche nach ihm Coniin zu sein scheint (*J. pr. Chem.* 61, 504).

Darstellung. 1. Man destillirt Schierlingssamen mit kohlensaurem Kali oder Kalkhydrat, neutralisirt das gelbliche Destillat, worauf Oel-

tropfen schwimmen, mit Schwefelsäure und dampft ab, wobei rothe, dann violette, dann braune Färbung und Abscheidung brauner Flocken eines Harzes stattfindet, filtrirt, verdunstet zum starken Syrup, behandelt den Rückstand, so lange Trübung entsteht, mit einem Gemisch von 3 Theilen absolutem Weingeist und 1 Theil Aether, wo schwefelsaures Ammoniak zurückbleibt, filtrirt von diesem ab, destillirt, erhitzt den Rückstand unter öfterem Wasserzusatz so lange im Wasserbade, bis keine Weingeistdämpfe mehr zu bemerken sind, wo die Masse beim Erkalten viel glimmerartige Blättchen zeigt, die sich jedoch nicht abscheiden lassen, daher man das Ganze mit Kalilauge im Chlorcalciumbade destillirt. Es geht zuerst klares gelbliches Oel über, das Weingeist (wohl aus weinschwefelsaurem Kali) enthält und stark nach Coniin riecht; wenn dieses sich durch das nachfolgende Destillat trübt, wechselt man die Vorlage, destillirt bis der Rückstand fast trocken ist, versetzt denselben wieder mit Aetzkali und Wasser und destillirt, so oft noch Coniin übergeht. Das Destillat, aus wässriger Flüssigkeit und öligem Coniin bestehend, das noch Wasser gelöst hält (weshalb es sich beim Erwärmen trübt), wird mit Chlorcalcium versetzt, so lange dieses noch erweicht, dann destillirt, wo zugleich Ammoniak entweicht und ein brauner harzartiger Rückstand bleibt. Das Destillat wird nochmals mit Chlorcalcium zusammengestellt und im Sandbade destillirt, dann das fast farblose Destillat für sich rectificirt, wo wenig harzähnlicher Rückstand bleibt. GEIGER. (6 Pfd. frische grüne unreife oder 9 Pfd. reife trockne Samen liefern 1 Unze Coniin. GEIGER. Das Kraut von Schierling liefert geringe Ausbeute, gröfsere die Samen. Diese halten neutrales Oel, das man vorher durch Destilliren der Samen mit schwefelsäurehaltigem Wasser abscheidet, wo es theils in schmutzig weifsen Flocken, theils im Wasser gelöst, übergeht. — Auch Bittererdehydrat kann zur Abscheidung des Coniins dienen. B. CHARLARD u. HENRY.

2. Man zieht die reifen Samen mit Weingeist aus, destillirt den Weingeist ab, vermischt den zurückbleibenden Syrup mit gleichviel Wasser und wenig Kalihydrat und destillirt im Chlorcalciumbade. CHRISTISON.

3. Man erschöpft die frischen Blüthen (oder die Samen) von Conium maculatum mit heifsem schwefelsäurehaltigen Wasser, destillirt den mit Kalk oder Kalihydrat übersättigten Auszug möglichst rasch, wo ein stark alkalisches, Ammoniak, Coniin und Conhydrin haltendes Destillat übergeht. Dieses wird mit Schwefelsäure neutralisirt, im Wasserbade zum dicken Syrup verdunstet und mit absolutem Weingeist behandelt, wo schwefelsaures Ammoniak zurückbleibt. Man lässt aus der von diesem getrennten Lösung den Weingeist im Wasserbade abdunsten, erkältet den Rückstand, übersättigt ihn stark mit concentrirter Kalilauge und mischt Aether hinzu. Die durch längere Berührung und öfteres Schütteln erhaltene braunrothe ätherische Lösung wird von der darunter befindlichen Flüssigkeit getrennt, bis zur vollständigen Verjagung des Aethers im Wasserbade, zuletzt auf 100° erhitzt, dann bei sehr langsam steigender Temperatur im Oelbade im Wasserstoffstrome destillirt, wo zuerst mit etwas Aether und Wasser verunreinigtes, später farbloses ölartiges Coniin übergeht; durch Neutralisiren mit Salzsäure, Abgiefsen der Mutterlauge

vom krystallisirten salzsauren Coniin und einmaliges Umkrystallisiren desselben aus Weingeist leicht zu reinigen. Es bleibt Conydrin in der Retorte zurück, welches beim Erhitzen (wenn sehr langsam erwärmt war, bei 150°, sonst bei 190—210°) in Krystallblättern in den Helm und Hals der Retorte sublimirt. WERTHEIM.

Reinigung des Coniins. Das nach GEIGERS Vorschrift erhaltene Coniin kann noch Ammoniak enthalten. Um dieses fortzuschaffen, schüttelt man im langen Glasrohr mit Wasser, und decanthirt nach einigen Stunden das Coniin. Das Waschwasser wird, mit Chlorwasser geschüttelt, milchig, entwickelt aber kein Stickgas, wenn es frei von Ammoniak ist. B. CHARLARD u. HENRY. Das Ammoniak wird im Vacuum über Vitriolöl entfernt, wo die entweichenden Blasen Aufwallen verursachen. LIEBIG. Enthält das Coniin Wasser, so bringt man es mit geschmolzenem Kalihydrat zusammen, wo sich nach einiger Zeit Coniin als ölige Schicht abscheidet, und rectificirt für sich. Hierzu ist käufliches Chlorcalcium nicht anwendbar, welches Alaunerde zu enthalten pflegt. — Coniin verschiedener Darstellungen verhält sich nicht gleich gegen Kalihydrat; der Zusatz von Kali veranlasste einmal heftige Ammoniakentwicklung und Zersetzung. BLYTH. — Als Coniin von anderer Darstellung nach zweitägigem Stehen über Kalihydrat abgegossen und dann im Wasserstoffstrome destillirt wurde, begann das Sieden bei 97°, und es ging, während der Siedepunct auf 132° stieg, ein wasserhelles, wenig Coniin haltendes, mit Brom Krystalle erzeugendes Oel über, dann stieg der Siedepunct rasch auf 170° und bis 175° destillirte reineres Coniin, später kamen Zersetzungsproducte. Das bei 170 bis 175° übergegangene Oel trübte sich beim Erwärmen auf 50°, Wasser im Retortenhalse abscheidend, entwickelte mit Kalium heftig Gas, indem sich Kali bildete und ging nun beim Destilliren im Wasserstoffstrome bei 168—170° über. BLYTH.

Eigenschaften. Wasserhelle ölige Flüssigkeit. Spec. Gew. 0,89 GEIGER, 0,878 BLYTH. Kocht bei 168—171°, BLYTH; bei 187,5°, GEIGER; 189°, CHRISTISON; 212°, ORTIGOSA, und destillirt bei vorsichtigem, doch raschen Erhitzen fast völlig unzersetzt, GEIGER. Verflüchtigt sich im Vacuum schon bei gewöhnlicher Temperatur und destillirt leicht, ohne Rückstand zu lassen. LIEBIG, ORTIGOSA. Mit Wasserdämpfen lässt es sich schon bei 100° überziehen, doch auch hierbei tritt geringe Zersetzung ein. — Riecht höchst durchdringend, widrig, eigenthümlich, stechend, dem Tabak ähnlich, dem Schierling zwar ähnlich doch abweichend, in der Ferne in geringer Menge mäuseartig, in der Nähe den Kopf stark einnehmend, zu Thränen reizend. GEIGER. Schmeckt höchst scharf, widrig, tabakähnlich, lange anhaltend. Wirkt äufserst giftig, in kleinen Dosen schnell tödtend, Starrkrampf erregend. Erweitert beim Einreiben nicht die Pupille, auch nicht ins Auge selbst gebracht. GEIGER. (Ueber Wirkung des Coniins vergl. CHRISTISON, *J. pharm.* 22, 413; *J. ch. med.* 12, 461. PÖHLMANN, *N. Br. Arch.* 23, 38.) Reagirt stark alkalisch, doch nur bei Gegenwart von Wasser. GEIGER. Die alkalische Reaction verschwindet auf Curcumapapier beim Erwärmen, auf Lackmus allmälig. BLYTH.

			ORTIGOSA.	BLYTH.
16 C	96	76,80	74,59	75,11
N	14	11,20		
15 H	15	12,00	12,05	13,06
$C^{16}NH^{15}$	125	100,00		

LIEBIG fand 66,91 C, 12,0 H, 12,8 N und 8,29 O und stellte die Formel $C^{12}NH^{14}O$ auf, die ORTIGOSA in $C^{16}NH^{16}$, BLYTH in $C^{17}NH^{17}$ umänderte. GERHARDT (*Compt. chim.* 1849, 373) stellte obige Formel auf, er hält es für wahrscheinlich, dass ORTIGOSA und BLYTH wasserhaltiges Coniin analysirten. Nach v. PLANTA u. KEKULÉ ist das Coniin häufig ein Gemenge von $C^{16}NH^{15}$ und $C^{18}NH^{17}$ (Formeconiin), welches auch vielleicht die Base $C^{14}NH^{13}$ enthält, und ist nach ihnen Formeconiin im Coniin BLYTHS enthalten gewesen.

Zersetzungen. 1) Das Coniin ist leicht entzündlich, brennt mit heller rufsender Flamme, wie flüchtiges Oel, nur wenig Kohle lassend. GEIGER. Der Dampf des Coniins lässt sich entflammen. CHARLARD u. HENRY.

2. Bei abgehaltener *Luft* bleibt das Coniin farblos, wird bei Luftzutritt rasch gelb, braun, dickflüssig, minder löslich in Wasser. Dieselbe Zersetzung erleidet die wässrige oder weingeistige Lösung, besonders des unreinen Coniins, beide färben sich schnell braun, die wässrige trübt sich und setzt harzähnliche Flocken ab. GEIGER. Bei der Zersetzung des Coniins durch Luft wird Harz gebildet und Ammoniak entweicht. CHRISTISON. Coniin in flacher Schale einige Wochen dem Sauerstoff ausgesetzt, färbt sich dunkelroth, wird dicker, endlich zur weichen fadenziehenden Harzmasse, die stark nach Coniin riecht und alkalisch reagirt. Diese löst sich in starker Salzsäure, wird durch kohlensaures Kali gefällt. Wiederholt man diese Operation unter Waschen mit Wasser, so erhält man ein Harz, das frei von Coniin ist, beim Verbrennen oder an feuchter Luft nach Buttersäure riecht und Stickstoff enthält. BLYTH.

3. Beim *Destilliren* des Coniins wird immer ein Theil zersetzt, es entwickelt sich Ammoniak und dunkelbraunes Harz bleibt; je reiner das Coniin, desto geringer ist die Zersetzung. Anhaltend, bis fast zum Sieden erhitzt, zersetzt es sich weit mehr, als beim raschen Erhitzen zum Sieden, wo das meiste unverändert übergeht. Dabei wird Ammoniak, ein Harz, vielleicht auch Kohlensäure und Essigsäure gebildet. GEIGER. Feuchtes Coniin im Vacuum mit wasseranziehenden Körpern verdunstet, lässt einen röthlich pechartigen Rückstand. CHARLARD u. HENRY. Wasserhaltendes Coniin, nicht das trockne, lässt beim Destilliren Harz. ORTIGOSA. Wird Coniin über 172° erhitzt, so steigt der Siedepunct rasch, unter Zersetzung und Bildung weifser Nebel. BLYTH.

4. Bei der *Oxydation* des Coniins entsteht häufig Buttersäure, so beim Kochen des Coniins mit Salpetersäure (zugleich wird ein Harz gebildet, das Kali beim Erkalten ausscheidet), beim Abdampfen des Bromconiins im Vacuum mit geringem Bromüberschuss, oder beim Abdampfen des schwefelsauren Coniins, beim Hinstellen des Coniins mit zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure. BLYTH. Beim Abdampfen der Platin- oder Quecksilbersalze des Coniins und seiner basischen Substitutionsproducte wird Buttersäuregeruch bemerkbar. v. PLANTA u. KEKULÉ. — Das Coniin reducirt die Silberoxydsalze. ORTIGOSA.

5. Verdünnte anorganische *Säuren* verändern das damit neutralisirte Coniin beim freiwilligen Verdunsten nicht, beim Abdampfen in der Wärme entsteht dunkle Färbung, Bildung von Ammoniaksalz und

Harz. So wirken Säureüberschuss, Essigsäure und Weinsteinsäure schon in der Kälte. GEIGER.

6. Weingeistige *Iodtinktur* wirkt heftig auf wasserhaltendes Coniin; es entsteht eine gelbe, rasch verschwindende Trübung, dann eine farblose Flüssigkeit, die zur unkrystallisirbaren Masse eintrocknet. GEIGER. Schwache Iodtinktur tropfenweise zu weingeistigem Coniin gefügt, bringt einen dunkelbraunen Niederschlag hervor, der sich zur farblosen Flüssigkeit löst. Fügt man Iodtinktur hinzu, so lange die Flüssigkeit farblos bleibt (bei Ueberschuss von Iodtinktur tritt andere Zersetzung ein), so bleibt beim Verdunsten im Vacuum bräunliche Mutterlauge neben Krystallen von ähnlicher Form wie die durch Brom aus Coniin erhaltenen, die sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether lösen. BLYTH. — Wasserfreies Coniin bildet mit Iod unter Erwärmung dicke weifse Nebel, und es entsteht eine anfangs blutrothe, später olivengrüne, leicht schmelzbare Masse, die sich in Wasser zur fast farblosen Flüssigkeit löst, unter Absatz eines schwarzen dicken Harzes. GEIGER.

7. Den Dämpfen des *Broms* ausgesetzt, gesteht Coniin (bei 169° übergegangenes) sogleich zur nadeligen Krystallmasse. Bei zu viel Brom entsteht vorzüglich eine gummiartige Masse, bei Anwendung von Coniin, das unter 168° übergegangen ist, eine rothe Flüssigkeit. Je mehr Krystalle entstehen, desto reiner war das Coniin. Das bei 98—136° übergegangene Coniin bildet zuerst mit Brom keine Krystalle und wird beim Abdampfen im Vacuum dunkelroth, oder bei mehr Brom schwarz. Diese Masse in Wasser gelöst, mit Thierkohle gekocht, filtrirt, im Vacuum über Vitriolöl verdampft, gibt wasserhelle, farblose Nadeln und eine braune Mutterlauge. Die Krystalle halten nach dem Waschen mit Aether 48,52 Proc. C u. 8,98 H, sie lösen sich leicht in Wasser und Weingeist, viel weniger in Aether; durch Behandeln mit Aether gereinigt, bilden sie nach dem Krystallisiren aus Wasser oder Weingeist luftbeständige Nadeln, die bei ungefähr 100° zum Oel schmelzen, unter geringer Entwicklung von Coniindämpfen und beim Erkalten strahlig gestehen. BLYTH.

8. Wasserfreies Coniin erzeugt mit *Chlorgas* dicke weifse Nebel, erhitzt und verdickt sich, und bildet extractartige, braune Masse, die eigenthümlich, etwas nach Chlor, nicht nach Coniin riecht und in Wasser vertheilt mit Aetznatron Coniingeruch mit Terpenthingeruch entwickelt. — In wasserhaltendem Coniin bewirkt Chlorgas weifsliche Trübung, Ablagerung von Oeltropfen und Geruch nach Chlorstickstoff; Kalizusatz entwickelt dann Coniingeruch. GEIGER. Ammoniakfreies wässriges Coniin entwickelt, mit Chlorwasser geschüttelt, keinen Stickstoff. CHARLARD u. HENRY. Leitet man Chlorgas über bei 130° übergegangenes Coniin, so erhitzt es sich, wird dunkelroth und stöfst schwere weifse Nebel aus, die etwas nach Citronenöl riechen. Beim weiteren Einleiten von Chlor unter Abkühlung wird das Oel wieder farblos, dicker, stöfst keine weifsen Nebel mehr aus, bedeckt sich mit weifsen Krystallen und wird bei anhaltendem Durchleiten vollständig in diese verwandelt. Die Krystalle gleichen den durch Brom

entstehenden und sind sehr flüchtig. Sie lösen sich unter Rotiren leicht in Wasser; sehr leicht in Weingeist und Aether, aus denen sie krystallisiren. BLYTH.

9. Wasserfreies Coniin entzündet sich beim Zusammenbringen mit trockner *Chromsäure* augenblicklich. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 47, 85).

10. *Phosphormolybdänsäure* (durch Fällen von molybdänsaurem Ammoniak durch halbphosphorsaures Natron, Abdampfen der Lösung zur Trockne, Glühen zur Verjagung des Ammoniaks, und Lösen des Rückstandes in Wasser unter Zusatz von Salpetersäure bereitet) gibt mit Coniin und Coniinsalzen einen hellgelben voluminösen Niederschlag, der sich bei gewöhnlicher Temperatur kaum in Wasser, verdünnten Säuren (mit Ausnahme der Phosphorsäure), Weingeist und Aether löst, leicht von reinen, kohlensauren, borsauren und phosphorsauren Alkalien aufgenommen, von reinen und kohlensauren alkalischen Erden, sowie von reinem und kohlensaurem Blei- und Silberoxyd schwieriger unter Abscheidung des Coniins zersetzt wird. SONNENSCHEIN (*Ann. Pharm.* 105, 45).

11. Coniin wird von *Bromvinafer* rasch angegriffen und liefert ein krystallisches Product. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 74, 175; 79, 31). Käufliches Coniin mischt sich mit Iodvinafer zur anfangs klaren Flüssigkeit, dann erfolgt rasch Einwirkung, wodurch braunes zu Boden sinkendes Oel gebildet wird; erhitzt man im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, bis die alsdann am Boden befindliche Schicht des Afers keine Abnahme mehr zeigt, so entsteht, je nachdem das angewandte Coniin nur dieses oder auch Formeconiin enthält, im ersten Falle ein zähes Oel, Hydrojod-Vineconiin, im zweiten Falle neben diesem Oel Hydrojod-Vineformeconiin, das theilweise sogleich, vollständig beim Erkalten zum Krystallbrei erstarrt. V. PLANTA u. KEKULÉ.

12. Gegen *Cyanvinester* verhält sich das Coniin dem Anilin analog. WURTZ (*Ann. Pharm.* 80, 349).

Verbindungen. Das Coniin nimmt bei gewöhnlicher Temperatur ein Drittel, bei starker Kälte 1 Theil Wasser auf und wird dadurch dünnflüssiger. Es trübt sich dann beim Erwärmen unter Abscheidung von Wasser. GEIGER. Es löst sich wenig in Wasser, CHARLARD u. HENRY; in 100 Theilen kaltem Wasser, die Lösung trübt sich beim Erwärmen, klärt sich wieder in der Kälte. GEIGER.

Das Coniin scheint keinen *Phosphor* zu lösen. Es löst reichlich *Schwefel*, die dunkelpomeranzenfarbene Lösung gibt beim Abdampfen Krystalle von Schwefel. Es löst sich wenig in *Schwefelkohlenstoff*. BLYTH.

Das Coniin neutralisirt die Säuren völlig. GEIGER, CHARLARD und HENRY. Es erzeugt mit flüchtigen Säuren (mit Salzsäure, CHARLARD u. HENRY, auch mit Salpetersäure und Essigsäure, BLYTH) weifse Nebel, wohl von Ammoniakgehalt. GEIGER. Es scheint das Ammoniak aus seinen Verbindungen auszutreiben, fällt die Salze von Zinnoxydul, Quecksilberoxydul und von Eisenoxyd. ORTIGOSA. Aufser letzteren auch die von Alaunerde, Zinkoxyd, Manganoxydul, Kupferoxyd und Silberoxyd, welches letztere sich im Ueberschuss von Coniin löst. BLYTH. Die *Coniinsalze* sind meist unkrystallisirbar. GEIGER. Einige

krystallisiren, sind aber sehr zerfliefslich. BLYTH. Sie sind weniger giftig (noch giftiger, CHRISTISON) als das Coniin, schmecken widrig bitter und zersetzen sich bei Ueberschuss an Säure und Luftzutritt, wobei rothe, violette und grüne Färbung eintritt. GEIGER. Schon während der Sättigung mit Säure färbt sich das Coniin blaugrün, später braunroth. CHARLARD u. HENRY. Viele Salze zersetzen sich beim Eindampfen und lassen Gummi. BLYTH. Dabei verflüchtigt sich ein Theil der Basis. CHARLARD u. HENRY. Alle Coniinverbindungen geben beim Verbrennen den widrigen Geruch des Coniins. BLYTH. Die Coniinsalze lösen sich leicht in Wasser, GEIGER, in Weingeist, CHARLARD u. HENRY. Sie werden durch Gerbstoff gefällt. GEIGER.

Das Coniin gibt mit *Phosphorsäure* ein krystallisirbares Salz. CHARLARD u. HENRY.

Schwefelsaures Coniin. Das mit Schwefelsäure neutralisirte Coniin trocknet an der Luft zum braunen, nicht krystallisirbaren Extracte ein, das sich in allen Verhältnissen in Wasser löst. GEIGER. Coniin gibt mit Schwefelsäure krystallisirbares, zerfliefsliches Salz, das sich in Weingeist nach allen Verhältnissen löst. CHARLARD u. HENRY. Das mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirte Coniin wird beim Verdunsten im Wasserbade bräunlich und lässt dickes Gummi mit Spuren von Krystallen. Kali scheidet daraus ein Oel mit unverändertem Coniingeruch ab, beim weiteren Eindampfen wird dieselbe Substanz erzeugt, wie durch Brom. BLYTH.

Coniin, in Weingeist von 30° gelöst, gibt mit *Iodsäure* einen ähnlichen weifsen Niederschlag, wie viele andere organische Basen. CHARLARD u. HENRY.

Salzsaures Coniin. Coniin verhält sich gegen Salzsäure wie gegen Schwefelsäure. GEIGER. Wenn Coniin im Vacuum neben rauchender Salzsäure steht, so bilden sich in beiden Flüssigkeiten Krystalle, dann erstarrt alles zur grofsblättrigen Krystallmasse. Die Krystalle in beiden Gläsern sind nach Form und Ansehen gleich, doch reagiren die aus dem Coniinglase alkalisch, die aus dem Salzsäureglas sauer. LIEBIG. Das Coniin färbt sich beim Neutralisiren blassroth und liefert, bis fast zur Trockne verdunstet, Krystalle. BLYTH. Coniin (auch rohes) liefert mit Salzsäure leicht und rasch Krystalle. WERTHEIM.

Farblose, LIEBIG, zu Sternen vereinigte lange, weifse Nadeln, BLYTH. Bis 4 Millim. lange, wasserhelle zweigliedrige Krystalle, von Fettglanz, weicher als Gypshärte. (Fig. 68 ohne i u. p, zuweilen Fig. 53 ohne i u. p, $\infty\breve{P}\infty \cdot \bar{P}\infty \cdot \infty P$. zuweilen mit $\infty\bar{P}\infty$ und mPn. PETERS.

Luftbeständig. WERTHEIM. Zerfliefslich. LIEBIG, BLYTH. Die durch Zerfliefsen des Salzes erhaltene Lösung liefert, in der Wärme abgedampft, wieder dieselben Krystalle, jedoch färbt sich die Flüssigkeit beim Eindampfen an der Luft purpurroth, dann tief indigblau, dann braun. — Leitet man Salzsäuregas über Coniin, so färbt es sich erst purpurroth, dann tief indigblau. LIEBIG.

			Wertheim.
16 C	96	59,44	58,86
N	14	8,67	
16 H	16	9,91	10,05
Cl	35,5	21,98	21,52
$C^{16}NH^{15}$,HCl	161,5	100,00	

Das Salz war aus Conydrin durch wasserfreie Phosphorsäure erhalten.

Salpetersaures Coniin. Wird Coniin mit Salpetersäure neutralisirt, so tritt beim Neutralitätspunkte Trübung ein, die durch mehr Säure schnell verschwindet. Das neutrale Gemisch riecht schwach nach Coniin, lässt, an der Luft oder bei 30—40° verdunstet, eine extractartige Masse, in der sich wasserhelle Oktaeder befinden. Geiger. Krystallisirbar. Charlard u. Henry.

Wässriges Coniin gibt, mit *phosphorsaurer Bittererde* geschüttelt, ein weifses unlösliches Salz. Charlard u. Henry.

Coniin gibt mit wässriger *schwefelsaurer Alaunerde* nach und nach kleine Oktaeder, die sich nach sorgfältigem Waschen beim Glühen schwärzen. Ortigosa.

Mit *schwefelsaurem Kupferoxyd* gibt das Coniin einen Niederschlag, der sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löst. Ortigosa. Mit *Zinnsalz* entsteht lichtkermesbrauner Niederschlag. v. Planta.

Chlorquecksilber-Coniin. Coniin gibt mit Sublimat einen weifsen pulverigen Niederschlag, der bei 110° unter gelber Färbung zersetzt wird, unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether. Ortigosa. Wird zwischen 147—160° übergegangenes, an der Luft braun gewordenes Coniin rectificirt, das farblose Destillat in Weingeist gelöst, dazu weingeistiger Sublimat gesetzt, so entsteht ein starker Niederschlag, der sich beim Umrühren zur blasscitrongelben zähen Masse vereinigt, die an der Luft allmälig erhärtet und sich dann pulvern lässt. Wässriger Sublimat gibt mit weingeistigem Coniin, das bei 169° übergegangen, denselben, doch nicht zähen Niederschlag. Blasscitrongelbes Pulver, das bei 32°, oder im Vacuum über Vitriolöl Coniingeruch entwickelt. Schmilzt bei 100° unter Zersetzung. Löst sich nicht in Wasser. Löst sich in Salzsäure, und bleibt nach deren Verdunsten als Gummi. Löst sich wenig in Weingeist, nicht in Aether. Blyth.

			Blyth.
16 C	96	14,40	15,91
N	14	2,10	
15 H	15	2,25	2,68
4 Hg	400	60,00	59,17
4 Cl	141,6	21,25	18,87
$C^{16}NH^{15}$,4HgCl	666,6	100,00	

Iodquecksilberkalium gibt mit Coniin einen in Salzsäure unlöslichen Niederschlag. v. Planta.

Aus *salpetersaurem Silberoxyd* fällt Coniin Silberoxyd, das sich im Ueberschuss des Coniins wieder löst. Blyth.

Chlorsilber löst sich in Coniin wie in Ammoniak. Blyth.

Dreifachchlorgold gibt mit Coniin ein gelbes Pulver. BLYTH.

Chlorplatinsalzsaures Coniin. Man fügt zu weingeistiger Coniinlösung Platinlösung. ORTIGOSA. — Neutralisirt man farbloses, zwischen 106 und 136° (oder zwischen 160 und 171°) übergegangenes Coniin mit Salzsäure, fügt Weingeist, dann weingeistige Platinlösung hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelroth, wird ölig, setzt aber keinen Niederschlag ab. Im Vacuum über Vitriolöl abgedampft gibt sie Krystallbüschel. Die Mutterlauge gibt beim weiteren Verdunsten keine Krystalle, sondern entwickelt Salzsäure und Buttersäuregeruch, wenn man sie aber mit Wasser mischt und über Vitriolöl verdunstet, so erhält man noch Krystalle. BLYTH.

Schön pomeranzengelbes, krystallisches Pulver. ORTIGOSA. Tief scharlachrothe, vierseitige Säulen, die mit 4 Flächen zugespitzt sind. Zersetzt sich noch nicht bei 100°, schmilzt aber einige Grade höher und entwickelt Coniindampf. Wird schon in der Kälte durch Kali zersetzt. BLYTH. Löst sich in Wasser, ORTIGOSA; in kaltem wenig, BLYTH. Löst sich in Weingeist und Aether. ORTIGOSA. Krystallisirt aus der Lösung in kochendem Weingeist beim Erkälten. BLYTH. (Fig. 80 mit y u. a. $\infty\bar{P}\infty \cdot \bar{P}\infty \cdot oP \cdot \breve{P}\infty \cdot \infty P \cdot 3P2 \cdot \infty\breve{P} \cdot P$. PETERS.)

			ORTIGOSA.	BLYTH.
16 C	96	28,98	29,04	29,77
N	14	4,22	4,62	4,05
16 H	16	4,83	5,01	5,16
Pt	99	29,89	29,38	29,08
3 Cl	106,2	32,08	31,95	
$C^{16}NH^{15},HCl,PtCl^2$	331,2	100,00	100,00	

Das an der Luft gefärbte Coniin gibt mit Platinlösung schwarze Krystalle, die nach dem Waschen mit Weingeist 30,43 Proc. Pt halten, mit Kali Coniingeruch entwickeln, also zweifachchlorplatinsalzsaures Coniin mit einem beigemengten Körper sind. BLYTH.

Wird das rothe Salz mit Platinlösung gekocht, so entwickelt es Kohlensäure, zugleich den Geruch zuerst nach einer fettigen Materie, dann, indem es sich dunkler färbt, nach Buttersäure, zuletzt wieder nach der fettigen Materie, es wird Platin reducirt und wenig beim Erkalten halb erstarrendes Oel geht über. — Kocht man das Gemisch ungefähr 4 Wochen lang und dampft zuletzt zur Trockne ein, kocht den schwarzen Rückstand mit Wasser aus, filtrirt vom reducirten Platin ab, so bleibt beim Abdampfen des Filtrats ein Gemenge, welches hauptsächlich aus gelben Octaedern von Platinsalmiak, purpurnen, langen 4seitigen Säulen (ohne Zweifel Einfachchlorplatin-Ammoniak von MAGNUS) und weifsen seidenglänzenden Nadeln besteht und daneben wenig unzersetztes Platinsalz enthält. Die weifsen Krystalle scheinen sauer zu sein, sie lösen sich in Kali und sind durch Säuren fällbar; sie wurden auch durch Platinlösung neben den schwarzen Krystallen aus Coniin erhalten, das sich an der Luft gefärbt hatte. Behandelt man das ganze Krystallgemenge kalt mit Kali, verdünnt, filtrirt schnell und wäscht mit Wasser, so bleibt Platinsalmiak, während sich das purpurne und weifse Salz löst, beim Abdampfen der kalischen purpurrothen Lösung werden wieder rothe 4seitige, in Weingeist unlösliche Säulen und weifse Krystalle erhalten, erstere sind Einfachchlorplatinkali von MAGNUS, sie krystallisiren heraus, wenn das Gemenge von rothen und weifsen Krystallen in Wasser gelöst, die Lösung mit

Weingeist vermischt wird und hinterlassen eine farblose Mutterlauge. Erhitzt man zweifachchlorplatinsalzsaures Coniin mit wenig Wasser in einem Rohr kurze Zeit auf 140°, so löst es sich, die Flüssigkeit wird dunkel, setzt Platin ab, und hinterlässt, nach dem Filtriren verdunstet, keine Krystalle. Mit Kali entwickelt sie Coniingeruch, es scheint also Einfachchlorplatinconiin entstanden zu sein. BLYTH.

Coniin gibt mit *Oxalsäure* in Säulen krystallisirendes Salz. CHARLARD u. HENRY.

Mit *Essigsäure* neutralisirt gibt Coniin eine braune, nicht krystallische, firnisartige, klebende Masse. Geruchlos, bitter und scharf schmeckend, neutral; löst sich in Wasser unter Abscheidung gelbbrauner, harzähnlicher Flocken. GEIGER.

Beim Neutralisiren der *Weinsteinsäure* mit Coniin ($2^1/_4$ Gran Coniin erfordern $1^1/_2$ Gran Säure) färbt sich die Flüssigkeit bräunlich, wird trübe, dann grün und reagirt nun sauer. Beim Verdunsten werden harzähnliche Flocken abgeschieden, aber keine Krystalle erhalten. GEIGER.

Das Coniin löst sich sehr leicht in *Weingeist*. 1 Th. Coniin in 4 Th. Weingeist gelöst, mischt sich mit Wasser nach allen Verhältnissen. Die Lösung von 1 Th. Coniin in 1 Th. absolutem Weingeist mischt sich mit 1 Th. Wasser, bei mehr Wasser entsteht bleibende Trübung. GEIGER.

Es löst sich leicht in *Aether*, flüchtigen und fetten *Oelen*, GEIGER, auch in *Aceton*. BLYTH.

Gallustinktur fällt die Lösung des Coniins und seiner Salze grau, flockig. GEIGER. Der mit Gerbstoff erhaltene Niederschlag ist weifs, käsig, voluminös, in Weingeist löslich. B. CHARLARD u. HENRY.

Conydrin.

$$C^{16}NH^{17}O^2 = C^{16}NH^{13},2HO,H^2.$$

TH. WERTHEIM. *Wien. Acad. Ber.* 22, 113; *Pharm. Centralbl.* 1857, 41; *Ann. Pharm.* 100, 328.

Vorkommen. In der Blüthe und im reifen Samen von *Conium maculatum.*

Darstellung (VI, 523). Man reinigt vom anhängenden Coniin durch Abpressen nach starkem Erkälten (mittelst Kältemischung) und wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether. (100 Kilogr. frische Blüthen gaben 6 Gramm reine Krystalle.)

Eigenschaften. Farblose, perlglänzende, prachtvoll irisirende Krystallblätter, die bei geringem Erwärmen schmelzen und unter 100° allmälig sublimiren. Riecht schwach, beim Verflüchtigen stärker, dem Coniin sehr ähnlich. Reagirt, in Wasser oder Weingeist gelöst, stark alkalisch. Wirkt narkotisch, doch weniger heftig als Coniin. (0,3 Gramm einem erwachsenen Kaninchen beigebracht, bewirkten eine Stunde lang Intoxicationserscheinungen, beschleunigten Athem, Nachschleppen der Hinterbeine, dann trat Besserung ein.)

Zersetzungen. Zerfällt mit 3 Th. wasserfreier *Phosphorsäure* $1^1/_2$ Stunden auf 200° im Glasrohr erhitzt, in Coniin und Wasser.

Verbindungen. Das Conydrin löst sich ziemlich in Wasser.

Es neutralisirt die Säuren, treibt das Ammoniak aus seinen Verbindungen aus, scheint aber durch Coniin aus seinen Salzen abgeschieden zu werden.

Salzsaures Conydrin. Das mit Salzsäure neutralisirte Conydrin gibt auf keine Weise Krystalle.

Zweifach-chlorplatinsalzsaures Conydrin. Man versetzt die mit Salzsäure neutralisirte weingeistige Lösung des Conydrins mit nicht überschüssigem weingeistigen Zweifach-Chlorplatin, lässt anfangs im Vacuum über Vitriolöl, dann, wenn Krystallbildung beginnt, an freier Luft verdunsten, und wäscht die Krystalle erst mit Aetherweingeist, dann mit Aether. 1—4 Millim. lange, hyacinthrothe Krystalltafeln des zweigliedrigen Systems.

			WERTHEIM. bei 100° getrocknet. Mittel.
16 C	96	27,47	27,58
N	14	4,01	4,55
18 H	18	5,15	5,31
Pt	99	28,33	28,04
3 Cl	106,2	30,47	
2 O	16	4,57	
$C^{16}NH^{17}O^2,HCl,PtCl^2$	349,2	100,00	

Gepaarte Verbindungen, einen von $C^{16}NH^{13}$ *abgeleiteten Kern enthaltend.*

Formeconiin.

$$C^{18}NH^{17} = C^{16}(C^2H^3)NH^{12},H^2.$$

v. PLANTA u. KEKULÉ (1854). *Ann. Pharm.* 89, 144; *Pharm. Centr.* 1854, 280.

Methylconiin.

Bildet gewöhnlich neben Coniin ($C^{16}NH^{15}$) einen Gemengtheil des käuflichen Coniins, wesshalb aus diesem durch Behandeln mit Iodvinafer Vineformconiin neben Vineconiin entsteht.

Entsteht bei der Destillation des Vineformconiinhydrats (VI, 534) und geht als farbloses, gegen Ende gelbliches Oel über.

Flüchtiges, farbloses Oel, vom Geruch des Coniins. Leichter als Wasser. Gibt bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 18,09 Maafs Kohlensäure auf 1 Maafs Stickgas.

Bildet mit Iodvinafer ein krystallisches Product, wohl Vineformconiin.

Vineconiin.

$$C^{20}NH^{19} = C^{16}(C^4H^5)NH^{12},H^2.$$

v. Planta u. Kekulé (1854). *Ann. Pharm.* 89, 131; *Pharm. Centr.* 1854, 278.

Aethylconiin.

Bildung VI, 526.

Darstellung. Man erhitzt Coniin mit Iodvinafer im zugeschmolzenen Rohr auf 100° ½ Stunde, oder bis bei längerem Erhitzen keine Verminderung des Afers stattfindet, wo sich eine obere Schicht von zähflüssigem Hydriod-Vineconiin und eine untere von überschüssigem Iodvinafer bildet. Man löst den Inhalt des Rohrs in Wasser, giefst vom Afer ab und entfernt den Rest desselben durch längeres gelindes Erwärmen, worauf Kalilauge das Vineconiin als röthlichgelbes Oel abscheidet, das durch Behandeln mit Chlorcalcium, dann mit öfter erneuerten Stücken Aetzkali entwässert und im Wasserstoffstrome rectificirt wird. (So hält es noch etwas Wasser.) — Enthält das Coniin Formeconiin, was beim käuflichen Coniin gewöhnlich ist, so bildet Iodvinafer aufser öligem Hydriod-Vineconiin auch krystallisches Hydriod-Vineformconiin, welches nicht von der Kalilauge zersetzt wird, daher es sich aus dem mit Kalilauge vermischten Röhreninhalte bei ruhigem Stehen krystallisch unter dem obenaufschwimmenden öligen braunen Vineconiin abscheidet. Aufserdem enthält das durch Kali abgeschiedene Vineconiin noch eine an Kohlenstoff ärmere Base, die bei erneuerter Einwirkung des Iodvinafers auf dasselbe ein dem Hydriod-Vineformconiin gleich zusammengesetztes Product liefert und daher vielleicht aus einer im Coniin enthaltenen Base $C^{14}NH^{13}$ entstanden ist. ($C^{14}[C^4H^5]^2NH^{11} = C^{16}[C^4H^5][C^2H^3]NH^{13}$.) Nur indem man beide mit Iodvinafer behandelt, lassen sich die entstandenen Producte auf dem beim Bivineconiin angegebenen Wege trennen.

Eigenschaften. Flüchtiges, fast farbloses, stark lichtbrechendes Oel. Leichter als Wasser. Zeigt beim Destilliren keinen constanten Siedepunct, auch hat das später Uebergehende geringeres spec. Gew., wohl vom Wassergehalt herrührend. Riecht dem Coniin sehr ähnlich.

			v. Planta u. Kekulé.			
			a.	b.	c.	d.
20 C	120	78,43	74,87	74,74	75,17	78,23
N	14	9,15	8,74		8,65	9,08
19 H	19	12,42	12,29	12,39	12,83	12,69
$C^{20}NH^{19}$	153	100,00	95,90	95,87	96,75	100,00

v. Planta u. Kekulé nehmen das bei ihren Analysen a. b. c. an 100 Fehlende als Sauerstoff an, welcher von einem Wassergehalt des analysirten Vineconiins herrührt, und erhalten die unter d. angeführten Zahlen nach Abrechnung einer diesem Sauerstoff entsprechenden Menge Wasser und Berechnung des Restes auf 100.

Wird durch Iodvinafer schon in der Kälte, nach 12-stündigem Stehen vollständig in krystallisch erstarrendes Hydriod-Bivineconiin verwandelt.

Verbindungen. Das Vineconiin löst sich nur wenig in Wasser, die in der Kälte gesättigte Lösung wird beim Erwärmen trübe.

Das Vineconiin hat basische Eigenschaften. Es löst sich leicht unter starker Erwärmung in Säuren. Die Salze krystallisiren nicht beim Verdunsten.

Hydriod-Vineconiin. Darstellung VI, 523. Wird bei längerem Stehen im Vacuum über Vitriolöl nicht krystallisch. Bildet mit frisch gefälltem Silberoxyd Iodsilber, ölartiges Vineconiin abscheidend.

Hydrochlor-Vineconiin. Entwässertes Vineconiin neben starker Salzsäure im Vacuum der Luftpumpe stehend, bildet weifse Nebel, dann einen Krystallbrei, der an der Luft rasch zerfliefst.

Chlorquecksilber-Vineconiin. Aetzsublimat gibt mit salzsaurem Vineconiin einen weifsen, harzartig zusammenballenden Niederschlag, der beim Erhitzen schmilzt, beim Erkalten der heifs bereiteten Lösung sich in krystallisch erstarrenden Oeltropfen, bei verdünnter Lösung in rhombischen, fast quadratischen Tafeln abscheidet.

Dreifachchlorgold-Vineconiin. Dreifachchlorgold gibt mit salzsaurem Vineconiin eine gelbe Trübung, dann ein rothgelbes, krystallisch erstarrendes Oel, das aus heifser verdünnter Lösung in schön gelben Krystallen erhalten wird.

Chlorplatin-salzsaures Vineconiin. Wird durch Verdunsten der weingeistigen Lösung über Vitriolöl, oder in geringerer Menge durch Fällen derselben mit Aether als gelbes Krystallpulver erhalten, das mit Aetherweingeist gewaschen wird. Löst sich leicht in Wasser und Weingeist.

			v. Planta u. Kekulé.
20 C	120	33,41	33,16
N	14	3,90	
20 H	20	5,57	5,83
Pt	98,7	27,47	27,67
3 Cl	106,5	29,65	
$C^{20}NH^{19},HCl,PtCl^{2}$	359,2	100,00	

Bivineconiin.

$$C^{24}NH^{23} = C^{16}(C^{4}H^{5})^{2}NH^{11},H^{2}.$$

v. Planta u. Kekulé. *Ann. Pharm.* 89, 146.

Diäthylconiin. — Nur in Verbindung mit Wasser und Säuren bekannt.

Darstellung. Man bringt Vineconiin mit Iodvinafer zusammen, erhitzt durch Einsetzen in siedendes Wasser, wo die zuerst entstandenen Krystalle von Hydriod-Bivineconiin schmelzen und beim Erkalten wieder erstarren. Sie enthalten noch (aufser überschüssigem Iodvinafer) wenig Hydriod-Vineformconiin (oder einer isomeren Verbindung), das bei anhaltendem Waschen mit Weingeist gröfstentheils zurückbleibt.

Aus der wässrigen Lösung des Hydriod-Bivineconiin wird durch frisch gefälltes Silberoxyd wässriges Bivineconiin erhalten, das stark alkalisch reagirt, geruchlos ist und bitter schmeckt.

Hydriod-Bivineconiin. Darstellung (VI, 533). Dem Hydriod-Vineformconiin ähnliche, doch kleinere, weichere und weniger scharf-

kantige Krystalle. Löst sich leicht in Wasser und Weingeist, weniger in Aether.

Hydrochlor-Bivineconiin gibt mit *Aetzsublimat* einen weifsen, flockigen, beim Erhitzen schmelzenden Niederschlag, der bei längerem Stehen der heifs bereiteten Lösung sich krystallisch absetzt.

Dreifachchlorgold-Bivineconiin. Schwefelgelber, halbflüssiger Niederschlag, der sich beim Erhitzen löst, beim Erkalten in krystallisch erstarrenden Tropfen abscheidet.

Chlorplatin-salzsaures Bivineconiin. Das salzsaure Bivineconiin fällt die Chlorplatinlösung nicht, beim Eindampfen im Wasserbade scheidet sich ein krystallisches Salz aus, welches mit Weingeist gewaschen wird. Hält das Bivineconiin Vineformconiin, so fällt bei Anwendung concentrirter Lösungen Chlorplatin-salzsaures Vineformconiin nieder.

			v. Planta u. Kekulé.
24 C	144	37,19	36,93
N	14	3,61	
24 H	24	6,20	6,66
Pt	98,7	25,49	25,56
3 Cl	106,5	27,51	
$C^{24}NH^{23},HCl,PtCl^2$	387,2	100,00	

Vineformconiin.

$$C^{22}NH^{21} = C^{14}(C^4H^5)(C^2H^3)NH^{11},H^2.$$

v. Planta u. Kekulé. *Ann. Pharm.* 89, 135.

Aethyl-Methylconiin. — Beim Hinzudenken von 1 H = Aethyl-Methylconiinammonium.

Nur als Hydrat und in Verbindung mit Säuren bekannt.

Wird in wässriger Lösung durch Zersetzen des Hydriod-Vineformconiins (VI, 534) mit frisch gefälltem Silberoxyd erhalten. Die Lösung ist farblos, geruchlos, schmeckt scharf bitter, reagirt alkalisch und löst im concentrirten Zustande die Oberhaut wie Kalilauge. Beim Verdunsten zieht sie Kohlensäure an und hinterlässt eine farblose, zum Theil krystallische (wohl von kohlensaurem Salz), zerfliefsliche Masse, die beim Destilliren in Wasser, Vinegas und Formeconiin zerfällt und Spuren von Kohle lässt.

Wird in concentrirter Lösung beim Erhitzen mit *Iodvinafer* unter Weingeistbildung in Hydriod-Vineformconiin verwandelt.

Verbindungen. Das Vineformconiin verbindet sich mit Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxalsäure und Essigsäure zu krystallisirbaren, in Wasser sehr löslichen, zerfliefslichen Salzen.

Kohlensaures Vineformconiin. Das wässrige Vineformconiin zieht Kohlensäure aus der Luft an, beim Verdunsten in einer Kohlensäure-Atmosphäre werden lange Nadeln des kohlensauren Salzes erhalten.

Hydriod-Vineformconiin. Entsteht 1. beim Erhitzen des Formeconiins (auch des im käuflichen Coniin enthaltenen) mit Iodvinafer; 2. beim Erhitzen von Vineformconiin mit alkalischer Iodkalium-

lösung, wo Krystalle von Hydriod-Vineformconiin ausgeschieden werden; 3. beim Erhitzen von Vineformconiin mit Iodvinafer (VI, 534).

Darstellung. 1) Man löst das nach VI, 532 durch Iodvinafer aus käuflichem, Formeconiin haltenden Coniin erhaltene Product in Wasser, versetzt mit Kalilauge, wo sich anfangs braunes Oel ausscheidet, dann zwei Schichten bilden, deren untere zu krystallischem Hydriod-Vineformconiin erstarrt, von dem sich beim Stehen noch mehr aus der Kalilauge in Krystallen abscheidet. Diese werden vom obenaufschwimmenden Oel (Vineconiin) und der Kalilauge durch Abgiefsen getrennt, mit Aetherweingeist geschüttelt (reiner Aether bewirkt Zusammenballen) und damit auf einem mit Asbest verstopften Trichter bis zur Entfernung alles Kalis gewaschen. 2. Man wäscht das Product der Einwirkung des Iodvinafers auf käufliches Coniin mit Aetherweingeist, der Hydriod-Vineconiin und überschüssigen Iodvinafer aufnimmt.

Eigenschaften. Durch Fällen erhalten: schneeweifses Krystallpulver; krystallisirt aus Wasser, Weingeist oder Kalilauge in schönen Nadeln. Verliert nach dem Trocknen im Vacuum über Vitriolöl bei 100° nichts an Gewicht.

			v. PLANTA u. KEKULÉ.
22 C	132	44,89	44,87
N	14	4,76	
22 H	22	7,48	8,36
J	126	42,87	42,98
$C^{22}NH^{21},HJ$	294	100,00	

Schmilzt beim Erhitzen anfangs ohne Zersetzung und erstarrt beim Erkalten krystallisch. Zerfällt bei stärkerer Hitze in Iodvinafer und eine nach Coniin riechende Base, die überdestilliren und sich schnell, theilweise schon während der Destillation wieder vereinigen.

Das Hydriod-Vineformconiin löst sich in Wasser, besonders in warmem. Es löst sich nicht in alkalischen Flüssigkeiten. Kalte Kalilauge fällt es aus der wässrigen Lösung, in heifser löst es sich und krystallisirt beim Erkalten wieder aus.

Es löst sich in Weingeist, doch weniger als Hydriod-Bivineconiin, nicht in Aether.

Chlorquecksilber-salzsaures Vineformconiin. a) Mit 5 Atom Chlorquecksilber. Die Verbindung b. schmilzt beim Erhitzen mit Wasser, löst sich und scheidet nach längerem Stehen a. in grofsen Krystallen aus.

			v. PLANTA u. KEKULÉ.
22 C	132	14,98	14,25
N	14	1,59	
22 H	22	2,50	2,70
5 Hg	500	56,75	56,78
6 Cl	213	24,18	
$C^{22}NH^{21},HCl,5HgCl$	881	100,00	

b) Mit 6 Atom Chlorquecksilber. Wird durch Eingiefsen von wässrigem salzsauren Vineformconiin in Sublimatlösung als weifser,

deutlich krystallischer Niederschlag erhalten. Löst sich ziemlich leicht in Wasser, Weingeist und Aether.

			v. Planta u. Kekulé.
22 C	132	12,98	
N	14	1,38	
22 H	22	2,16	
6 Hg	600	59.03	59,15
7 Cl	248,5	24,45	24,53
$C^{22}NH^{21},HCl,6HgCl$	1016,5	100,00	

Chlorgold-salzsaures Vineformconiin. Dreifachchlorgold fällt aus wässrigem salzsauren Vineformconiin einen schwefelgelben, flockigen, rasch krystallisch werdenden Niederschlag, der aus heifser wässriger Lösung beim Erkalten in feinen Nadeln ausfällt. Schmilzt nach dem Trocknen unter 100°, beim Erkalten krystallisch erstarrend.

			v. Planta u. Kekulé.
$C^{22}NH^{22}Cl^4$	310	61,14	
Au	197	38,86	38,67
$C^{23}NH^{21},HCl,AuCl^3$	507	100,00	

Chlorplatin-salzsaures Vineformconiin. Scheidet sich beim Vermischen der wässrigen Lösungen von salzsaurem Vineformconiin und Zweifachchlorplatin bald als gelbes krystallisches Salz, bei gröfserer Verdünnung nach einiger Zeit in schönen Octaedern aus, die sich wenig in kaltem Wasser, mehr in heifsem lösen, nicht aber in Weingeist und Aether.

			v. Planta u. Kekulé.
22 C	132	35,37	35,49
N	14	3,75	
22 H	22	5,89	6,54
Pt	98,7	26,45	26,43
3 Cl	106,5	28,54	
$C^{22}NH^{21},HCl,PCl^2$	373,2	100,00	

Stammkern $C^{16}H^{16}$.

Weinöl.

$C^{16}H^{16}$.

Serullas. *Ann. Chim. Phys.* 39, 153.
Marchand. *J. pr. Chem.* 15, 10.

Leichtes oder süfses Weinöl zum Theil. *Oleum vini. Huile douce du vin.* Aetherol.

Bildung und Darstellung. Wird das bei der Zersetzung des weinschwefelsauren Weinöls mit Wasser oder wässrigen Alkalien sich auf die Oberfläche der Flüssigkeit begebende Oel abgenommen und einige Tage an einem kalten Orte sich selbst überlassen, so bilden sich in ihm Krystalle von Weinölcampher. Man wäscht das die Krystalle enthaltende Oel auf einem genässten Filter mit Wasser, so lange dieses noch sauer wird und stellt den Trichter über eine Flasche,

worauf nach dem Trocknen des Filters das Weinöl abfliefst, der Weinölcampher auf demselben zurückbleibt. (Das Filter bleibt mit Weinöl getränkt, das sich durch Aetherweingeist ausziehen lässt und nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibt.) SERULLAS. — MARCHAND trocknet das so erhaltene Weinöl im Vacuum.

Eigenschaften. Gelbliches Oel von eigenthümlich gewürzhaftem Geruch. Spec. Gew. 0,921. Siedet bei 280°. Wird beim Erkälten dickflüssiger, bei —25° zähe, terpenthinartig, bei —35° fest. Leitet im wasserfreien Zustande nicht die Electricität. SERULLAS.

			SERULLAS.	MARCHAND Mittel.
16 C	96	85,71	83,4 bis 86,0	84,38
16 H	16	14,29	13,3 „ 13,9	14,15
$C^{16}H^{16}$	112	100,00	96,7 „ 99,9	98,53

Mischt sich mit *wasserfreier Schwefelsäure* unter Erwärmung, Bräunung, Entwicklung von ätherischem Geruch, während die Schwefelsäure zerfliefst. Bei behutsamem Vermischen entwickelt sich keine schweflige Säure, und das mit Baryt gesättigte Gemisch liefert ein lösliches Barytsalz, welches auf Platinblech mit hellleuchtender Flamme brennt, stark aufgeblähte Kohle und schwefelsauren Baryt lassend, beim Schmelzen mit Kali schweflige Säure und brennbares Gas liefert, und nicht krystallisationsfähig, also wohl isäthionsaurer Baryt ist. MARCHAND.

Löst sich in kaltem *Vitriolöl* ohne Veränderung, durch Wasser abscheidbar, beim Erwärmen entsteht eine Säure, die mit Baryt ein lösliches Salz liefert. MARCHAND.

Weinölcampher.
$C^{16}H^{16}$.

HENNEL. *J. of Sc.* 19, 96. — *Phil. Trans.* 1826, 240; *Schw.* 49, 58; *Pogg.* 9, 12.
SERULLAS *Ann. Chim. Phys.* 39, 153.
MARCHAND. *J. pr. Chem.* 15, 10.

Aetherin.

Bildung. Entsteht aus dem weinschwefelsauren Weinöl beim Kochen mit Aetzkali, HENNEL; scheidet sich aus dem bei der Zersetzung des weinschwefelsauren Weinöls mit Wasser oder wässrigen Alkalien sich bildenden leichten Weinöl in der Kälte ab, SERULLAS, MARCHAND; (bildet sich aus dem, sich beim Aufbewahren verdickenden, weinschwefelsauren Weinöl, HENNEL).

Darstellung. (VI, 536). Man destillirt den nach dem Ablaufen des Weinöls auf dem Filter bleibenden Weinölcampher in einem gebogenen Glasrohr, schmilzt das erstarrte Destillat und giefst es in dünne Schichten aus, die man wiederholt zwischen Fliefspapier presst, so lange dieses noch Oel aufnimmt. SERULLAS.

Eigenschaften. Lange glänzende, durchscheinende Säulen, SERULLAS; dem Naphthalin ähnlich, HENNEL. Geschmacklos. Riecht eigen-

thümlich, gewürzhaft, besonders beim Erwärmen, dem Weinöl ähnlich. Zerreiblich. Kracht zwischen den Zähnen. Spec. Gew. 0,98. SERULLAS. Schmilzt etwas über 100°, HENNEL, bei 110° SERULLAS, zur klaren Flüssigkeit. Destillirt bei 260° ohne Rückstand. SERULLAS.

			HENNEL.	MARCHAND. Mittel.
16 C	96	85,71	82,11	84,60
16 H	16	14,29	13,44	14,30
$C^{16}H^{16}$	112	100,00	95,55	98,90

Isomer dem Weinöl. SERULLAS. FECHNER vermuthete im Weinölcampher Sauerstoff (*Schw.* 49, 73)

Zersetzungen. 1) Wird bei Glühhitze in Kohle und Kohlenwasserstoff zerlegt. SERULLAS. 2) Verhält sich gegen wasserfreie *Schwefelsäure* und gegen *Vitriolöl* wie Weinöl (VI, 537). MARCHAND. Löst sich in warmem Vitriolöl mit blassrother Farbe, in kalter *Salpetersäure* mit dunkelrother, durch Erwärmen zerstörbarer Farbe, worauf Wasser einen weifsen Niederschlag erzeugt. HENNEL.

Löst sich nicht in Wasser, SERULLAS; nicht in Salzsäure, wässrigen Alkalien oder Essigsäure, auch nicht in der Hitze, HENNEL. Löst sich in Weingeist und Aether und schiefst daraus in Säulen an. HENNEL. SERULLAS.

Anhang zu Weinöl.

Sogen. Weinschwefelsaures Weinöl.
$C^8H^9S^2O^7$.

HENNEL. *J. of Sc.* 19, 96. — *Phil. Transact.* 1826, 240; *Schw.* 49, 58; *Pogg.* 9, 12. — *Phil. Transact.* 1828, 365; *Pogg.* 14, 273. Ausz. *Schw.* 55, 116.
SERULLAS. *Ann. Chim. Phys.* 39, 153; *Pogg.* 15, 20.
LIEBIG. *Pogg.* 21, 40.
ZEISE. *Pogg.* 31, 371
MARCHAND. *J. pr. Chem.* 15, 8.

Weinöl, HENNEL, MARCHAND; *Sulfate double d'Éther et d'Hydrogène carboné*, SERULLAS; neutraler schwefelsaurer Kohlenwasserstoff, ätherschwefelsaures Aetherol, LIEBIG; schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol, BERZELIUS; schwefelsaures Aetherin. Von HENNEL 1826 entdeckt.

Bildung. Geht bei der Bereitung des Aethers gegen Ende der Destillation über (vgl. IV, 579). — Schon beim Vermischen von Weingeist mit Vitriolöl, nicht erst bei der Destillation, entsteht Weinöl, aber äufserst wenig. MARCHAND. Entsteht beim Zusammenbringen von wasserfreier Schwefelsäure mit Aether behufs Bereitung der Isäthionsäure, LIEBIG (vgl. IV, 734), und bei der trocknen Destillation der weinschwefelsauren Salze (IV, 724).

Darstellung. 1. Man destillirt 1 Th. Weingeist mit $2\frac{1}{2}$ Th. Vitriolöl, wo erst wenig Aether, dann gelbe ölige und ätherisch-wässrige Flüssigkeit übergeht, sondert erstere von letzterer, befreit sie durch Schütteln mit (eiskaltem, LIEBIG) Wasser von der freien Schwefelsäure und einem Theil der schwefligen Säure, des Weingeists und des Aethers, scheidet sie vom Wasser, und bringt sie mit Vitriolöl unter die Luftpumpe, die man langsam auspumpt, damit verdampfender Aether und schweflige Säure kein heftiges Kochen veranlassen. SERULLAS. LIEBIG bringt zuletzt noch kurze Zeit mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammen. 2) Man trocknet krystallisirten weinschwefelsauren Kalk

behutsam, aber gänzlich im luftleeren Raum, setzt ihn der trocknen Destillation aus und reinigt das Destillat nach 1. SERULLAS. LIEBIG mengt zu dem vollkommen, mit der gröfsten Vorsicht ausgetrockneten weinschwefelsauren Kalk ein gleiches Gewicht frisch gebrannten Kalk, destillirt bei nicht sehr hoher Temperatur, versetzt das Destillat, welches das weinschwefelsaure Weinöl in Weingeist gelöst enthält, mit Wasser, wodurch das Oel gefällt wird und trocknet im Vacuum über Vitriolöl. MARCHAND erhielt bei Zusatz von Kalk weniger Weinöl als ohne denselben, daher er Destillation der weinschwefelsauren Salze für sich, besonders des basischen Bleisalzes empfiehlt. — HENNEL wusch das gegen Ende der Aetherbereitung übergehende weinschwefelsaure Weinöl mit kohlensaurem Kali und Wasser ab und entfernte den Aether durch Verdunsten. — Aber das kohlensaure Kali entzieht Weinschwefelsäure. HENNEL, LIEBIG (*Handwörterbuch* 1, 122).

Eigenschaften. Gelbes Oel, dicker als flüchtige Oele. HENNEL. Im wasserhaltigen Zustande farblos, durchsichtig; wird nach 24stündigem Verweilen unter der Glocke der Luftpumpe dunkelgrün, jedoch durch Schütteln mit Wasser oder längeres Aussetzen an die Luft wieder farblos; das durch Wasser farblos gemachte Oel bleibt auch in Berührung mit Kalium farblos, wird aber beim Erhitzen wieder grün. SERULLAS. — LIEBIG und MARCHAND konnten das weinschwefelsaure Weinöl niemals von grüner Farbe erhalten, daher MARCHAND glaubt, die von SERULLAS beobachtete Färbung rühre von zufälligen Verunreinigungen her. Spec. Gew. 1,05, HENNEL; 1,133, SERULLAS. Riecht eigenthümlich, durchdringend gewürzhaft; schmeckt stechend, frisch, etwas bitter und etwas nach Minze. SERULLAS. Neutral, LIEBIG.

			SERULLAS.	LIEBIG.	MARCHAND. Mittel.
8 C	48	33,10	33,05	32,76	33,13
9 H	9	6,21	6,19	6,04	6,23
O	8	5,52	5,58 }	61,20	{ 5,95
2 SO^3	80	55,17	55,02 }		{ 54,69
$C^8H^9S^2O^7$	145	100,00	99,84	100,00	100,00

HENNEL fand 53,7 C, 8,3 H und 38 SO^3.

Zersetzungen. 1. Wird nach einigen Monaten dickflüssiger und setzt viele Krystalle von Weinölcampher ab. HENNEL. Bleibt in reinem Zustande in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt, unverändert. SERULLAS. 2. Geht bei der Destillation gröfstentheils unzersetzt über (und liefert ein von Anfang bis zu Ende gleich zusammengesetztes Destillat, MARCHAND), entwickelt jedoch zuletzt viel schweflige Säure, und lässt Schwefelsäure mit Kohle. HENNEL. 3. Zersetzt sich unter *Wasser* in einiger Zeit in rohes Weinöl (Gemenge von Weinöl und Weinölcampher), das sich auf die Oberfläche begibt und in wässrige Weinschwefelsäure; bei wenig Wasser erfolgt diese Zersetzung sehr langsam, beim Erwärmen mit Wasser in wenig Augenblicken. SERULLAS, MARCHAND. 4. Zerfällt mit wässrigen *Alkalien* sogleich in weinschwefelsaures Salz und rohes Weinöl. SERULLAS. Kocht man weinschwefelsaures Weinöl mit Aetzkali, so nimmt es beträchtlich ab und wird zäher. Wird das Ungelöste durch Aether vom Kali getrennt, so bleibt nach dem Verdunsten des Aethers ein gelbes, sehr dickflüssiges Oel, welches beim Erhitzen völlig ohne Zersetzung verdampft und welches in einigen Tagen zu einer krystallischen Masse von Weinölcampher gesteht. HENNEL. Trübt sich beim Erwärmen mit wässrigem Kali, wird weifs, undurchsichtig, ohne dass leichteres Oel auf die Oberfläche steigt. Nach dem Entfernen der alkalischen Flüssigkeit durch Waschen mit Wasser, wird daraufgegossenes Wasser beim Erhitzen wieder sauer. Wird es jetzt mit viel Wasser in der Retorte destillirt, so verschwindet es beim fortgesetzten Sieden, lässt entfernt ätherartig riechendes Destillat übergehen, auf dem wenig wasserhelles, bei 0° gänzlich krystallisch erstarrendes Oel schwimmt. LIEBIG. 5. *Kalium* zersetzt das Oel in der Kälte nicht, entwickelt beim Erwärmen ölbildendes Gas, Knoblauchgeruch, und lässt ein Gemenge von Kohle

mit wenig Schwefelkalium und viel schwefelsaurem Kali. SERULLAS. 6. Bildet mit einer concentrirten Lösung von 3fach- oder 5fach-Schwefelkalium in Weingeist gemischt, nach einigen Minuten eine neutrale Flüssigkeit, aus der sich bald viel weinschwefelsaures Kali absetzt und bei Anwendung von 5fach Schwefelkalium auch Schwefel. Die abgegossene Flüssigkeit ist Weingeist, der ein schwefelreiches Oel gelöst enthält, entweder Thialöl (IV, 675) oder ein Gemenge dieses mit durch Hydrothion umgewandelten Weinöl. Dieses schwefelreiche Oel ist gelblich, schwerer als Wasser, riecht höchst widrig lauchartig, ist für sich nur wenig destillirbar und geht mit Wasser destillirt nur langsam über. Es fällt, in Weingeist gelöst, nicht Bleizuckerlösung, gibt mit Kalihydrat in fast wasserfreiem Weingeist gelöst ein klares Gemisch, welches sich nicht verändert, hält aber der Weingeist mehr Wasser, so setzt sich in 48 Stunden viel unterschwefligsaures Kali ab. Auch beim Schütteln des weinschwefelsauren Weinöls mit *wässrigem* 5fach Schwefelkalium entsteht dieses Oel und sammelt sich gröfstentheils unter der wässrigen Lösung des weinschwefelsauren Kalis. Wenn man zu wenig weinschwefelsaures Weinöl anwandte, so gibt das Filtrat beim Erwärmen eine neue Menge Oel, welches dem ersten gleich zu sein scheint und das weinschwefelsaure Kali geht in schwefelsaures über. ZEISE.

Weinschwefelsaures Weinöl löst sich wenig in Wasser. SERULLAS. Löst sich leicht in Weingeist und Aether, HENNEL; durch Wasser fällbar, SERULLAS.

Pryle oder Caprylen $C^{16}H^{16}$.

CAHOURS. *Compt. rend.* 31, 143.
J. BOUIS. *Compt. rend.* 33, 144. — 38, 936; *Ann. Pharm.* 92, 396; — *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 114.
M. BERTHELOT. *Compt. rend.* 44, 1350; *Ann. Pharm.* 104, 185.

Bildung. 1. Bei der Destillation von Pelargonsäure mit Kalikalk neben gasförmigen Kohlenwasserstoffen, Sumpfgas und Wasserstoff. CAHOURS. 2. Beim Erhitzen von Caprylalkohol mit Vitriolöl oder mit Chlorzink. Vitriolöl und Caprylalkohol bilden in der Kälte neben Caprylschwefelsäure und Schwefelsäureprylester Caprylen. 3. Beim Erhitzen von Iod- oder Chlorprylafer mit Natrium oder Quecksilber. BOUIS.

Darstellung. 1. Man erhitzt ein inniges Gemenge von 1 Th. Pelargonsäure und 4 Th. Kalikalk fast bis zum dunklen Glühen, und rectificirt das dünne klare bernsteingelbe Destillat, wobei die Temperatur von 105—140° steigt; der gröfste Theil geht zwischen 106° und 110° über und besteht aus Caprylen. CAHOURS. 2. Man destillirt Caprylalkohol mit Vitriolöl; das Gemenge schwärzt sich, entwickelt schweflige Säure, und lässt Caprylen als farbloses Oel übergehen, das durch Waschen mit Wasser und Rectificiren für sich rein erhalten wird. BOUIS. 3. Geschmolzenes Chlorzink löst sich leicht in Caprylalkohol, beim Erhitzen geht Wasser, unveränderter Caprylalkohol und Caprylen über, welches durch Entfernen des Wassers, und 2 bis 3maliges Cohobiren des Destillats rein erhalten wird. Reiner Caprylalkohol wird durch einmalige Destillation mit geschmolzenem Chlorzink vollständig in Caprylen umgewandelt, wobei die Temperatur auf 125° stationär bleibt. BOUIS.

Eigenschaften. Farblose lichtbrechende Flüssigkeit. Riecht ziemlich stark. Siedet bei 125°, BOUIS; nach 1 zwischen 106° u. 110°, CAHOURS. Spec. Gew. 0,723 bei 17°, BOUIS; nach 1 0,708 bei 16°, CAHOURS. Dampfdichte nach 1 = 3,954; nach 2 = 3,90.

			Cahours.	Bouis.		
				a.	b.	c.
16 C	96	85,71	84,9	85,6	85,64	85,62
16 H	16	14,29	14,8	14,3	14,39	14,47
$C^{16}H^{16}$	112	100,00	99,7	99,9	100,03	100,09

	Maafs.	
C-Dampf	16	6,6560
H-Gas	16	1,1088
Caprylengas	2	7,7648
	1	3,8824

a war aus Caprylalkohol mit Vitriolöl, b mit Chlorzink erhalten, c durch Natrium aus Chlorprylafer.

Zersetzungen. 1. Brennt mit stark leuchtender Flamme. 2. Gibt mit *Brom* unter Erhitzung eine schwere Flüssigkeit $C^{16}N^{16}Br^2$. Cahours. Brom zischt beim Eintröpfeln in Caprylen, eine farblose, dickflüssige Flüssigkeit bildend. Bouis. 3. Mit *Chlor* erhitzt sich Caprylen bis zum Entzünden; bei langsamer Einwirkung, zuletzt im Sonnenlichte, wird Hydrochlor entwickelt und Fünffachchlorcaprylen gebildet. Bouis. 4. 1 Maafs Caprylen verschluckt bei gewöhnlicher Temperatur rasch 7—8 Maafs *Salzsäuregas*, dann langsam mehr, so dass nach 2 Stunden 10 Maafs, nach 5 Tagen 12 Maafs, nach 11 Tagen 13 Maafs, nach 17 Tagen 14 Maafs, nach 23 Tagen 15 Maafs aufgenommen sind, unter Bildung von Chlorprylafer, der nach dem Schütteln mit wässrigem Kali durch Destilliren getrennt werden kann. Erhitzt man Caprylen mit gesättigter wässriger Salzsäure auf 100°, so erfolgt Bildung von Chlorprylafer, die jedoch bei 100-stündigem Erhitzen unvollständig bleibt. Berthelot. 5. Wird von concentrirter *Salpetersäure* sehr heftig angegriffen, bildet Nitro- und Binitrocaprylen. Bouis. Tröpfelt man concentrirte Salpetersäure auf Caprylen, so entsteht heftige Einwirkung; unter Entwicklung von Untersalpetersäure geräth das Gemenge ins Sieden, beim Erkalten trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, die obere gelbe ölige besteht aus Nitro- und Binitrocaprylen, die untere aus Salpetersäure, aus welcher sich oft weifse, prismatische Krystalle einer in Wasser und Weingeist leicht löslichen Säure absetzen. Diese Säure erhält man sicher, wenn man die Salpetersäure nur in kleinen Portionen zusetzt, und die jedesmal eintretende Reaction von dem neuen Zusatz beenden lässt. Sie schmilzt beim Erhitzen, dicke, weifse reizende Dämpfe verbreitend, bildet mit Kali und Silberoxyd Salze, von denen das letztere beim Erhitzen verpufft und nicht in Wasser, aber in Ammoniak und Salpetersäure löslich ist. Bouis. 6. Caprylen bildet mit rauchender Salpeterschwefelsäure Binitrocaprylen. Bouis. 7. Wird Caprylen in weingeistiger Lösung mit Salpetersäure, dann mit Ammoniak und zuletzt mit Hydrothion behandelt, so setzt sich Schwefel ab und es entstehen gelbe dünne Nadeln, die an der Luft weifs werden, in der Hitze schmelzen, sich aufblähen und mit weifser Flamme, Kohle lassend, verbrennen. Hierbei entsteht vielleicht $C^{16}NH^{17}$. Bouis. 8. Wird beim Erhitzen mit *Natrium* nicht angegriffen, lässt man trocknes Chlor zutreten, so entsteht sogleich unter Wasserstoffentwicklung die Verbindung $C^{16}H^{15}ClNa^2$($C^{16}H^{16}$ + 2Na + Cl = $C^{16}H^{15}$Na,NaCl + H). Mit Iod oder Brom entstehen die entsprechenden Iod- und Brom-Verbindungen. Bouis.

Verbindungen. Caprylen löst sich nicht im Wasser. Es löst reichlich Iod mit rother Farbe. Wässrigen Iodlösungen entzieht Caprylen das Iod. Es löst in der Wärme das Einfach-Iodquecksilber. BOUIS.

Caprylen löst sich leicht in Weingeist und Aether.

Metacaprylen.

$C^{16}H^{16} = 2C^{16}H^{16}$?

BOUIS. *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 124.

Sammelt sich bei lang andauernder Einwirkung von Nordhäuser Vitriolöl auf Caprylalkohol auf der Oberfläche der Flüssigkeit als durchsichtige, allmälig stärker werdende Oelschicht, die durch Waschen mit Wasser, Weingeist und wässrigem Kali rein erhalten wird.

Geruchlos. Farblos. Beginnt bei 250° zu sieden, dann steigt die Temperatur, wobei die Flüssigkeit widerlichen Schweifsgeruch annimmt. Spec. Gew. 0,814 bei 15°.

			BOUIS.
16 C	96	85,71	85,74
16 H	16	14,29	13,93
$C^{16}H^{16}$	112	100,00	99,67

Isomer mit Caprylen.

Brennt mit rufsender Flamme. Wird durch siedendes Kali nicht verändert. Löst sich nicht in Wasser, kaum in kaltem Weingeist.

Capryl.

$C^{32}H^{34} = 2C^{16}H^{16},H^2$.

BOUIS. *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 143.

Darstellung. Kalium oder Natrium bedeckt sich in kaltem Chlorprylafer sogleich mit einer beim Schütteln sich ablösenden, weifsen Rinde, die sich fortwährend erneuert. Man presst die breiige Masse aus, fügt der Flüssigkeit neues Natrium zu, bis sie chlorfrei geworden ist und beim Sieden nicht mehr auf Natrium einwirkt.

Flüssig. Leichter als Wasser. Brennt mit schöner Flamme.

			BOUIS.
32 C	192	84,95	84,98
34 H	34	15,05	14,91
$C^{32}H^{34}$	226	100,00	99,89

Ist vielleicht ein Gemenge von $C^{16}H^{18}$ und $C^{16}H^{16}$. BOUIS.

Capryläther?

$C^{16}H^{17}O = C^{16}H^{16},HO$.

BOUIS. *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 138.

BOUIS erhielt durch Destilliren von Natrium-Caprylalkohol mit Chlorprylafer ein eigenthümlich riechendes Liquidum, welches bei 50°,

dann bei steigender Temperatur überging, und 75,97 C und 13,05 H ($C^{16}H^{17}O = 79,3$ C und 14,0 H), jedoch auch noch Spuren Chlorprylafer enthielt. Dieselbe Flüssigkeit wurde nach der von BALARD (V, 543) für den Myläther befolgten Methode erhalten.

Caprylalkohol.

$$C^{16}H^{18}O^2 = C^{16}H^{16},H^2O^2.$$

J. BOUIS (1851). *Compt. rend.* 33, 144; *Ann. Pharm.* 80, 304. — *Institut* 1851, 258; *Ann. Pharm.* 80, 306. — *Compt. rend.* 38, 935; 39, 288; *Ann. Pharm.* 92, 395; *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 103. — *Compt. rend.* 41, 603; *N. Ann. Chim. Phys.* 48, 99; *Ann. Pharm.* 97, 34.
WL. MOSCHNIN. *Ann. Pharm.* 87, 111; *Pharm. Centralbl.* 1854, 171.
R. RAILTON. *Chem. Soc.* 6, 205; *Pharm. Centralbl.* 54, 256.
WILLS. *Chem. Soc.* 6, 307; *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 103.
W. S. SQUIRE. *Chem. Soc.* 7, 108; *Pharm. Centralbl.* 1855, 256; *Ann. Pharm.* 92, 400.
FAGET. *Compt. rend.* 37, 730; *Ann Pharm.* 88, 325.
CAHOURS. *Compt. rend.* 39, 254; *Ann. Pharm.* 92, 399.
LIMPRICHT. *Ann. Pharm.* 93, 242; *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 490. — *Briefl. Mittheil.*
STÄDELER. *J. pr. Chem.* 72, 241.

Die von BOUIS nach VI, 542 erhaltene Flüssigkeit wurde von ihm erst für Caprylalkohol, dann für Oenanthylalkohol, schliefslich jedoch wieder für Caprylalkohol gehalten, was dann MOSCHNIN, SQUIRE und CAHOURS bestätigten. Dagegen ist sie nach RAILTON und WILLS Oenanthylalkohol, nach LIMPRICHT Capryaldehyd. Nach STÄDELER entsteht bei der Destillation des ricinölsauren Natrons Oenanthol, und bei überschüssigem Natronhydrat Oenanthylalkohol und Methylönanthal.

Bildung. 1. Bei Einwirkung von Kalihydrat auf Ricinusöl, Ricinolamid oder Ricinölsäure. BOUIS. 2. Aus dem schwerer flüchtigen Theil des aus Weintrebern bereiteten Fuselöls geht zwischen 160 und 165° ein Gemenge von Oenanthylalkohol und Caprylalkohol über. FAGET.

Darstellung. Man verseift Ricinusöl mit Kali- oder Natronhydrat, fügt noch soviel Alkali hinzu, dass es die Hälfte des Oels beträgt, erhitzt mäfsig in einer Blase, bis die anfangs schäumende Masse sich verdickt und der Schaum sinkt, dann stärker, so dass das Alkali schmilzt, so lange Caprylalkohol als farbloses, öliges Liquidum übergeht, und bis stinkende weifse Dämpfe erscheinen. Dabei entwickelt sich Wasserstoff und sebacylsaures Kali bleibt im Rückstande. ($C^{36}H^{34}O^6 + 2KO,HO = C^{26}H^{16}O^6,2KO, + C^{16}H^{18}O^2 + 2H$). Wird die Hitze nicht bis zum Schmelzen des Alkalis verstärkt, so entsteht Caprylaldehyd. — Die Masse steigt leicht über und verstopft das Kühlrohr, indem sie dort erstarrt. Deshalb bringt man zwischen Helm und Kühlrohr ein weites Glasrohr an, das im Nothfalle zerschlagen wird, oder schliefst die Seitenöffnung der Blase mit einem Kork BOUIS. WILLS verseift Ricinusöl mit Kalilauge, trennt die Seife durch Aussalzen mit Kochsalz, schmelzt die feste Masse mit $^1/_3$ Kalihydrat, bis sich aromatische Dämpfe entwickeln, und destillirt aus einer kupfernen Blase mit der Vorsicht, dass das sebacylsaure Kali nicht zersetzt wird.

Reinigung. Der erhaltene Caprylalkohol, 1/4 vom Volum, oder 1/5 vom Gewicht des angewandten Ricinusöls betragend, wird wiederholt über erneuerten Stücken Aetzkali destillirt, bis keine braune Substanz mehr im Rückstande bleibt. Bouis Hierbei bleibt beim Kali eine braune, sehr zähe Masse; beim Destilliren von unreinem Caprylalkohol mit Kali tritt heftige Reaction ein, die Masse bläht sich auf und eine braune Flüssigkeit entsteht. Durch Wasser von dem Kali getrennt, bildet sie ein braunes Oel, leichter als Wasser, von starkem reizenden Geruch, 0,840 spec. Gew., leicht in Aether, weniger in Weingeist löslich. Hält 81,38 C und 13,57 H. Bouis. Das bei Destillation des Ricinusöls mit Kalihydrat erhaltene Oel ist stets ein Gemenge von Caprylaldehyd mit Caprylalkohol, daher es sich immer mit zweifach-schwefligsaurem Alkali zur seifigen Masse vereinigt. Wegen dieser schmierigen Beschaffenheit lässt sich die Trennung des Aldehyds vom Alkohol mittelst zweifach-schwefligsauren Alkalis nur unvollständig ausführen, während nach Bouis Methode durch Rectification über Kalihydrat der Aldehyd zerstört wird. Limpricht.

Eigenschaften. Farblose, durchsichtige, ölige Flüssigkeit, von starkem, gewürzhaftem Geruch. Macht Fettflecken auf Papier. Siedet bei 180° Bouis; bei 179° Moschnin, Wills; bei 179° Squire. Spec. Gew. 0,823 bei 17° Bouis; 0,792 bei 16,5° Wills. Dampfdichte 4,55 Bouis; 4,019 Railton. Wirkt nicht auf das polarisirte Licht. Bouis.

			Bouis.	Moschnin	Wills.
16 C	96	73,84	73,46	73,64	72,79
18 H	18	13,84	13,88	13,80	13,67
2 O	16	12,32	12,46	12,56	13,54
$C^{16}H^{18}O^2$	130	100,00	100,00	100,00	100,00

	Maafs.	Dampfdichte.
C-Dampf	16	6,6560
H-Gas	18	1,2474
O-Gas	1	1,1093
Caprylalkohol-Dampf	2	9,0127
	1	4,5063

Zersetzungen. 1. Brennt mit weifser, leuchtender Flamme. 2. Scheint sich an der Luft nicht zu verändern. Bouis. Leitet man durch siedenden Caprylalkohol Sauerstoff, so entsteht eine grofse Menge Caprylsäure. Railton. Nach Railton, der den Alkohol für Oenanthylalkohol ansieht, Oenanthylsäure. Auf reinen aldehydfreien Caprylalkohol wirkt Sauerstoff in der Siedhitze nicht ein. Bouis.

3. *Salpetersäure* oxydirt den Caprylalkohol, je nach Concentration der Säure und Dauer der Einwirkung verschiedene fette Säuren, unter denen Caprylsäure, bildend. Die Einwirkung ist heftig, und von Entwicklung rother Dämpfe begleitet, beim Sieden mischen sich die Flüssigkeiten und fette Säuren gehen über. Einmal wurde ein in Wasser unlösliches saures Oel erhalten, das bei 140—145° fette Säuren übergehen liefs, unter denen Oenanthylsäure war, dann bei rasch steigender Temperatur neutrale brenzliche Oele lieferte. — Bei längerer Einwirkung von überschüssiger Salpetersäure entstand eine saure Flüssigkeit, wohl Capronsäure und Buttersäure haltend. — Verdünnte Salpetersäure liefert die aus Caprylen (VI, 541) entstehenden Krystalle, und eine obenaufschwimmende Oelschicht, aus welcher wässriges Kali önanthylsaures und caprylsaures Kali

auszieht. Das nicht gelöste Oel verbrennt nach dem Waschen und Trocknen beim Erhitzen unter Schwärzung, saure Dämpfe ausstofsend und Kohle lassend. Concentrirtes Kali wirkt heftig auf dasselbe, beim Erwärmen Ammoniak entwickelnd. Bouis.

4. *Vitriolöl* löst sich leicht im Caprylalkohol, ihn roth, dann, falls man nicht abkühlt, dunkler färbend und Caprylschwefelsäure bildend. Gewöhnlich bildet sich auch Schwefelsäurecaprylester und Caprylen. Giefst man das Gemenge nach 24 Stunden in concentrirtes wässriges kohlensaures Kali, so erfolgt Aufbrausen und Erwärmung, dann theilt sich die Flüssigkeit in 3 Schichten, von denen die unterste aus schwefelsaurem Kali, die mittlere aus wässrigem schwefelsauren und kohlensauren Kali besteht; die obere gelbe ölige verschwindet beim Waschen mit Wasser zum Theil, an dasselbe caprylsaures Kali abtretend, das nicht gelöste Oel ist braun, in Weingeist, nicht in Kali löslich, gibt bei der Destillation unter Schwärzung schweflige Säure, Caprylen, und lässt kalifreie Kohle. Bouis.

5. *Rauchendes Vitriolöl* liefert erst Caprylschwefelsäure, dann nach längerer Einwirkung Metacaprylen (VI, 542). Bouis. 6. Mit *Fünffachchlorphosphor* zersetzt sich Caprylalkohol unter heftiger Wärmeentwicklung in Chlorprylafer und Chlorphosphorsäure. Bouis. 7. Caprylalkohol absorbirt *salzsaures Gas* unter Wärmeentwicklung; beim Erhitzen auf 120° bis 130° wird Chlorprylafer gebildet. Bouis. 8. Geschmolzenes *Chlorzink* löst sich im Caprylalkohol zur klaren Flüssigkeit; beim Erhitzen auf 125° gehen Wasser und Caprylen über. Bouis. 9. Glasige *Phosphorsäure* bildet bei längerer Einwirkung Caprylphosphorsäure, die mit Kalk, Baryt und Bleioxyd lösliche Salze liefert. Bouis. 10. Caprylalkohol bildet mit *Phosphor* und *Brom* oder *Iod* Bromprylafer oder Iodprylafer. Bouis, Wills, Squire. Beim Erhitzen von Caprylalkohol mit Phosphor und Iod bilden sich zwei Schichten, deren untere wässrige Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure liefert, also wohl unterphosphorige Säure hält. Dabei bilden sich fast immer Kohlenwasserstoffe, wohl durch Einwirkung der Phosphorsäure auf den Caprylalkohol. Bouis. 11. *Kalium* entwickelt mit Caprylalkohol Wasserstoff und bildet eine Verbindung, welche als Caprylalkohol, worin 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Metall vertreten ist, betrachtet werden kann. Wasser zerlegt die Verbindung wieder in Caprylalkohol und wässriges Kali. Bouis, Wills. (In dem Maafse, als die Kaliumverbindung sich bildet, wird das Gemenge teigig, färbt sich gelb und endlich rothbraun). — Natrium wird im Caprylalkohol glänzend und bleibt unverändert so; beim Erhitzen entsteht unter heftiger Einwirkung die weifse, an der Luft sich bräunende Verbindung. Die Natriumverbindung schmilzt nicht; sie löst sich in der Kälte reichlicher im Caprylalkohol als in der Wärme. Bouis. 12. Caprylalkohol gibt mit *Alkalien* in der Hitze über 250° Wasserstoff, Kohlenwasserstoff und Säure. Bouis. 13. *Aetzkalk* zerlegt den Caprylalkohol in hoher Temperatur, Wasserstoff und gasförmige Kohlenwasserstoffe bildend. 14. Caprylalkohol reducirt in der Hitze trocknes Silberoxyd (nicht salpetersaures Silberoxyd), einen Metallspiegel bildend. Bouis.

Verbindungen. Der Caprylalkohol löst sich nicht in Wasser. Er löst Phosphor, Schwefel und Iod. Bouis.

Er verschluckt das gasförmige *Hydrochlor* rasch unter Wärmeentwicklung, beim Erhitzen entweicht das Gas und hinterlässt unveränderten Caprylalkohol. Bouis.

Verbindet sich mit *Chlorcalcium* zu sehr zerfliefslichen Säulen, die sich in der Kälte reichlicher als in der Wärme in Caprylalkohol lösen, und durch Wasser zerlegt werden. Bouis.

Löst geschmolzenes *Chlorzink* zur klaren Flüssigkeit.

Löst sich in *Holzgeist*, *Weingeist*, *Aether* und sehr leicht in *Essigsäure*.

Löst *Fette*, *Harze* und weichen *Copal* leicht. Harter Copal schwillt auf und löst sich endlich. Bouis.

Violetter Körper.

$$C^{16}H^{15}ClNa^2 = C^{16}NaH^{15},NaCl?$$

Bouis. *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 144.

Bildung. 1. Man lässt nach (VI, 555) Chlorprylafer auf Natrium einwirken. 2. Man erhitzt Chlorprylafer mit Natrium im verschlossenen Rohr. 3. Man erhitzt Caprylen mit Natrium und bringt trocknes Chlor hinzu, wo unter Wasserstoffentwicklung sich der violette Körper bildet und bei überschüssigem Natrium Caprylen übrig bleibt. 4. Man lässt Natrium auf Caprylen, das mit etwas Chlorprylafer oder mit Chlor behandeltem Caprylen versetzt ist, einwirken.

Lässt sich im Vacuum bei 130° ohne Zersetzung trocknen, dabei nur etwas heller werdend.

Wird nach dem Auspressen zwischen Papier der Luft ausgesetzt weifs, Natron und Chlornatrium bildend. Dabei tritt zuweilen Entzündung ein, wohl von anhängendem Natrium herrührend.

Entwickelt beim Erhitzen Wasserstoff und lässt Kohle und feinvertheiltes Natrium als Rückstand.

Wird im Allgemeinen von allen sauerstoffhaltigen Flüssigkeiten zersetzt. Mit Wasser in Berührung wird unter heftiger Einwirkung wenig Wasserstoff frei (wohl von anhängendem Natrium) unter Bildung von Natron, Kochsalz und Caprylen.

Wird durch Chlor und viel überschüssigen Chlorprylafer zerstört.

Lässt sich in Steinöl und Caprylen unzersetzt aufbewahren.

Caprylaldehyd.

$$C^{16}H^{16}O^2 = C^{16}H^{16},O^2.$$

Limpricht. *Ann. Pharm.* 93, 242; *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 490. — *Ann. Pharm.* 97, 370.

Bouis. *Compt. rend.* 41, 603; *N. Ann. Chim. Phys.* 48, 99. — *Ann. Pharm.* 97, 34.

Städeler. *J. pr. Chem.* 72, 241.

Aldéhyde caprylique.

Bildung. 1. Bei der trocknen Destillation der ricinusölsauren Salze. Bouis. Hierbei geht nur Oenanthol über, in reinem Zustande bei 151—152° siedend, und in der Retorte bleibt das Natronsalz derselben Säure, welche sich bei der Destillation des Ricinusöls für sich bildet. Städeler.

2. Bei der Destillation des Ricinusöls oder der daraus erhaltenen Seifen mit Kalihydrat. LIMPRICHT. Hierbei entsteht, wenn überschüssiges Kalihydrat zugegen, ein Gemenge von Caprylalkohol und Caprylaldehyd, das um so mehr von letzterem enthält, je langsamer man erhitzt hat, und je weniger die Temperatur über 225 bis 230° stieg. BOUIS. (Vgl. VI, 542.) 3. Das aus caprylsaurem und ameisensaurem Kalk erhaltene Destillat besitzt den Geruch des Caprylaldehyds und vereinigt sich mit zweifach-schwefligsaurem Natron zu einer krystallischen Verbindung. LIMPRICHT.

Darstellung. 1. Man schüttelt das nach VI, 542 aus Ricinusöl mit Kalihydrat erhaltene rohe Destillat mit concentrirtem wässrigen zweifach-schwefligsauren Kali oder Natron; die Flüssigkeit erstarrt durch Abscheidung von Krystallen zur schmierigen Masse, welche wiederholt zwischen erneuertem Fliefspapier ausgepresst, mit Weingeist gewaschen, über Vitriolöl getrocknet und in heifsem Wasser gelöst wird, wo sich das Caprylaldehyd abscheidet, das man nach dem Entwässern mit Chlorcalcium rectificirt. LIMPRICHT. (Vergl. auch VI, 548.)

2. Man verseift Ricinusöl mit Natronlauge, salzt aus und presst die Seife, löst sie dann in Wasser und fällt wieder durch Kochsalz. Die so vom Natronüberschuss befreite Seife wird nach dem Auswaschen erst mit salzhaltigem, dann mit reinem Wasser nach dem Auspressen und Trocknen in kleinen Portionen destillirt, wo unter Aufblähen der Masse Caprylaldehyd übergeht, nach 1 zu reinigen. — Hierbei entwickelt sich kein Gas, der Rückstand enthält keine Sebacylsäure, sondern eine neue Säure, vielleicht $C^{20}H^{18}O^4$. BOUIS.

3. Man zersetzt die aus Ricinusöl nach 1 erhaltene Seife mit Chlorbarium, destillirt die Barytseife gelinde, wobei kein Aufblähen erfolgt, und reinigt das Destillat nach 1. BOUIS.

Eigenschaften. Farbloses Liquidum. LIMPRICHT. Stark lichtbrechend. BOUIS. Riecht gewürzhaft, LIMPRICHT; stark, an Bananen erinnernd. BOUIS. Schmeckt kaustisch. Spec. Gew. 0,818 bei 19° BOUIS, 0,820 LIMPRICHT. Kocht bei 178° LIMPRICHT, bei 171° bei gewöhnlichem Luftdruck. BOUIS.

			LIMPRICHT.	BOUIS.
16 C	96	75,00	74,49	74,75
16 H	16	12,50	12,77	12,66
2 O	16	12,50	12,74	12,59
$C^{16}H^{16}O^2$	128	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Brennt mit hell leuchtender, nicht rufsender Flamme. BOUIS. 2. Das Caprylaldehyd wird an der *Luft* sauer. LIMPRICHT. Luft oder Sauerstoff scheinen das Caprylaldehyd in der Kälte nicht zu verändern, beim Erwärmen bewirkt Durchleiten von Luft rasch Färbung und Säuerung, jedoch gelingt es nicht stets, alles Aldehyd in Caprylsäure umzuwandeln. Reiner Sauerstoff verbrennt erhitztes Caprylaldehyd und wirkt so heftig, dass Explosion erfolgen kann. BOUIS. 3. *Salpetersäure* wirkt sehr heftig auf das Caprylaldehyd, dieselben Producte wie aus dem Caprylalkohol bildend. BOUIS. 4. Wird durch Destilliren mit wässrigem *chromsauren Kali*

und *Vitriolöl* zum Theil in eine Säure verwandelt, gröfstentheils aber unverändert wieder erhalten. LIMPRICHT. 5. Festes *Kalihydrat* färbt es in der Hitze braun, eine schwammige, nicht destillirbare Masse bildend, aus der Wasser ein braunes Oel abscheidet, welches sich wie das bei der Reinigung des Caprylalkohols mit Kalihydrat als Rückstand erhaltene verhält (VI, 544). BOUIS. 6. Es reducirt ammoniakalisches salpetersaures *Silberoxyd*, einen Spiegel bildend. BOUIS. 7. Liefert mit *Fünffach-Chlorphosphor* die Verbindung $C^{16}H^{16}Cl^2$. LIMPRICHT.

Verbindungen. Das Caprylaldehyd löst sich nicht in Wasser. BOUIS.

Das Caprylaldehyd verbindet sich mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien zu krystallischen Verbindungen. LIMPRICHT. Hierbei findet keine Temperaturerhöhung statt. Die Verbindungen sind in wässrigen zweifach-schwefligsauren Alkalien unlöslich und durch Wasser zerlegbar. BOUIS. Die Verbindungen des Oenanthols mit schwefligsauren Alkalien (VI, 356) entstehen nach BOUIS unter Temperaturerhöhung, und sind durch Säuren und kohlensaures Natron, nicht durch Wasser zerlegbar.

Schwefligsaures Caprylaldehyd-Kali. Beim Schütteln des Caprylaldehyds mit concentrirtem, wässrigen zweifach-schwefligsauren Kali erstarrt die Flüssigkeit zum Krystallbrei. Dieser wird zwischen Papier gepresst, mit Weingeist gewaschen und über Vitriolöl getrocknet. LIMPRICHT.

Lässt sich nicht umkrystallisiren. Dunstet an der Luft schweflige Säure aus. Scheidet beim Auflösen in heifsem Wasser Caprylaldehyd ab.

			LIMPRICHT.
KO	47,2	18,3	20,10
2 SO^2	64	24,9	26,60
16 C	96	37,8	35,16
18 H	18	7,0	6,67
4 O	32	12,0	11,47
$C^{16}H^{16}O^2+NaO,2SO^2+2Aq.$	257,2	100,0	100,00

Die Verbindung war nach LIMPRICHT mit zweifach-schwefligsaurem Kali verunreinigt, das schweflige Säure verloren hatte.

Anhang zu Caprylaldehyd.

Methylönanthal.

$$C^{16}H^{16}O^2=C^2H^3O,C^{16}H^{13}O.$$

STÄDELER. *J. pr. Chem.* 72, 246.

Bildung. 1. Beim Destilliren einer Mischung von essigsaurem und önanthylsaurem Natron. 2. Das von LIMPRICHT und BOUIS als Caprylaldehyd (VI, 546) betrachtete Product, welches nach VI, 547, 1. erhalten wird, ist nach STÄDELER Methylönanthal.

Darstellung. 1. Man löst gleiche Aequivalente essigsaures und önanthylsaures Natron in Wasser und verdunstet unter Umrühren, vermischt den Rückstand mit $^1/_3$ seines Volums Kreide und destillirt ihn. Das saure Destillat wird mit Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen, rectificirt und das bei 160 bis 180° Uebergegangene ($^3/_4$ des Ganzen betragend) mit zweifach-schwefligsaurem

Natron geschüttelt, wo eine durchscheinende gallertartige Masse entsteht, die nach 24 Stunden (wo sie fest und undurchsichtig geworden) zwischen Papier gepresst, wiederholt mit Weingeist zerrieben und wieder gepresst wird. Diese wird mit wässrigem kohlensauren Natron erwärmt, wo sich zwei Schichten bilden, deren obere abgehoben, mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt wird, wobei man das bei 171° Uebergehende auffängt.

Eigenschaften. Farbloses dünnes Liquidum, von 0,817 spec. Gew. bei 23° und 171—171,5° Siedepunct. Riecht an Rautenöl erinnernd, schmeckt ähnlich, mild brennend. Macht auf Papier Fettflecke. Neutral.

			Städeler.
16 C	96	75,00	74,78
16 H	16	12,50	12,47
2 O	16	12,50	12,75
$C^{16}H^{16}O^{2}$	128	100,00	100,00

Isomer oder identisch dem Caprylaldehyd.

Wird an der Luft nicht sauer, auch nicht bei Gegenwart von Platinschwarz. Brennt erwärmt mit gelber leuchtender Flamme. Mischt sich mit Vitriolöl unter Wärmeentwicklung und wird durch Wasser aus der gelben Lösung scheinbar unverändert abgeschieden. Verhält sich gegen Ammoniak, Kali, Silberoxyd und Chromsäure wie Caprylaldehyd.

Löst sich nicht in Wasser.

Mischt sich mit Weingeist und Aether nach jedem Verhältniss.

Caprylsäure.

$$C^{16}H^{16}O^{4} = C^{16}H^{16},O^{4}.$$

Lerch. *Ann. Pharm.* 49, 223.
Fehling. *Ann. Pharm.* 53, 400.
Iljenko u. Laskowsky. *Ann. Pharm.* 55, 87.
Gottlieb. *Ann. Pharm.* 57, 63.
J. Redtenbacher. *Ann. Pharm.* 59, 51. — 57, 145.
Schneider. *Ann. Pharm.* 70, 118.
Alex. Müller. *J. pr. Chem.* 56, 103.
Rowney. *Chem. Soc.* 5, 22; *J. pr. Chem.* 56, 246.
Railton. *Chem. Soc.* 6, 205; *Pharm Centralbl.* 1854, 256.
Bouis. *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 122. — 48, 99.

Von Lerch 1844 entdeckt.

Vorkommen. In gepaarter Verbindung in der Butter der Kuh, Lerch; in der Cocosbutter, Fehling; im Limburger Käs, Iljenko u. Laskowsky; im Menschenfett (daher auch im Schweifs), Lerch (*Ann. Pharm.* 59, 57). Im Runkelrübenfuselöl. A. Müller, Fehling (*Dingler pol. Journ.* 130, 77). In dem zwischen 190—220° übergehenden Theil des schottischen Fuselöls als Vinester oder Mylester. Rowney. Im Fuselöl von Reis- und Maisspiritus. Wetherill (*Pharm. Centralbl.* 1854, 271).

Bildung. Bei der Oxydation des Caprylalkohols durch Salpetersäure, Bouis; durch erwärmten Sauerstoff, Railton. Bei der Oxydation des Caprylaldehyds. Bouis.

Bei der trocknen Destillation der Oelsäure oder oleinhaltiger Fette, Gottlieb; bei der Oxydation von Oelsäure mit starker Salpetersäure, Redtenbacher; vom leichter flüchtigen Theil des aus Rüböl erhaltenen Destillats mit Salpetersäure, Schneider. — Bei der Oxydation des

Rautenöls mit Salpetersäure neben Oenanthylsäure und anderen Säuren. CAHOURS (*Compt. rend.* 31, 143).

Bei der Zersetzung von DEMARÇAY's Choloidinsäure mit Salpetersäure. REDTENBACHER (*Ann. Pharm.* 57, 145). Bei der Fäulniss der Hefe neben vielen anderen flüchtigen Säuren. AL. MÜLLER (*J. pr. Chem.* 70, 66), O. HESSE (*J. pr. Chem.* 71, 473).

Darstellung. 1. Aus Kuhbutter. Man löst das bei der Darstellung des buttersauren Baryts nach V, 238 erhaltene Gemenge von capryl- und caprinsaurem Baryt völlig in kochendem Wasser, filtrirt kochend, wo sich das Filtrat beim Erkalten mit fettglänzenden Schuppen von caprinsaurem Baryt füllt, filtrirt diese ab und engt die Mutterlauge auf $^3/_4$ ein, wo noch mehr caprinsaurer Baryt anschiefst; der caprylsaure Baryt bleibt gelöst und wird durch Verdunsten der Mutterlauge in der Sonne in mohngrofsen Körnern und Warzen erhalten. Diese werden durch neue Krystallisation gereinigt. LERCH. (Darstellung der Säure aus dem Barytsalz vergl. u.). 2. Aus Cocosbutter. Man zersetzt den nach V, 811 erhaltenen caprylsauren Baryt durch verdünnte Säure, wo sich Caprylsäure als Oel erhebt. Dieses wird abgenommen, mit etwas Wasser gewaschen und für sich destillirt, wobei wenig Rückstand bleibt. FEHLING. 3. Man destillirt 50 Pfd. zerschnittenen, stark riechenden Limburger Käs in einer Blase mit Wasser mehrere Tage oder so lange als das Destillat noch Käsegeruch zeigt (um Anbrennen zu verhüten, wird bisweilen neues Wasser hinzugefügt und umgerührt), übersättigt das trübe, stark alkalische Destillat mit Schwefelsäure, destillirt von neuem, neutralisirt mit Barytwasser und erhält so baldriansauren und wenig buttersauren Baryt. Der in der Blase bleibende Käs, mit Kali verseift, die Seife mit Vitriolöl zersetzt, liefert bei erneuerter Destillation unter denselben Vorsichtsmafsregeln ein saures Destillat, welches mit Barytwasser versetzt und eingedampft wird, so lange noch Salz anschiefst. Dieses von der buttersauren und baldriansauren Baryt haltenden Mutterlauge getrennt, löst sich zum gröfsten Theil beim Kochen mit 7 Theilen Wasser, und liefert so eine Lösung von buttersaurem und capronsaurem, und einen Rückstand von caprylsaurem und caprinsaurem Baryt, die durch Krystallisiren nach 1. getrennt werden. ILJENKO u. LASKOWSKY. 4. Man unterwirft Oelsäure oder oleinhaltige Fette der trocknen Destillation, digerirt das flüchtige Säuren und Kohlenwasserstoffe haltende Destillat mit verdünntem wässrigen kohlensauren Natron, dampft rasch ein zur Entfernung der anhängenden Kohlenwasserstoffe, zerlegt die ziemlich concentrirte Lösung in einer Retorte mit Weinsäure und destillirt. Das Destillat mit Baryt gesättigt und nach 1. behandelt, liefert erst caprinsauren, dann caprylsauren Baryt und wenig unkrystallisirbare Mutterlauge, wohl baldriansauren und buttersauren Baryt haltend. GOTTLIEB.

Eigenschaften. Farblos, unter 12° fest, schmilzt bei 14—15°, beim langsamen Erkalten in Gallenfett ähnlichen Blättern krystallisirend. FEHLING. Bei gewöhnlicher Temperatur schmierig, krystallisirt bei ungefähr 10° in feinen Nadeln. LERCH. Riecht nach Schweifs,

Lerch, Redtenbacher; riecht schwach unangenehm, stärker beim Erwärmen, dann der Sebacylsäure ähnlich, die Augen stark reizend, Fehling. Schmeckt, in Wasser gelöst, stark sauer und scharf. Lerch. Kocht bei 236°, der Siedepunct steigt auf 238, endlich auf 240°. Spec. Gew. 0,911 bei 20°. Dampfdichte 5,31. Fehling.

			Fehling.
16 C	96	66,67	66,15
16 H	16	11,11	11,27
4 O	32	22,22	22,58
$C^{16}H^{16}O^4$	144	100,00	100,00

	Maafs.	Dampfdichte.
C-Dampf	16	6,6560
H-Gas	16	0,5544
O-Gas	2	2,2186
Caprylsäuredampf	2	9,4290
	1	4,7145

Zersetzungen. Zersetzt sich bei hoher Temperatur etwas, einen klaren bräunlichen Rückstand lassend, daher die Dampfdichte zu grofs gefunden wird. Fehling. Gibt beim Erhitzen mit 4 Theilen Kalk-Kalihydrat gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe von der Formel C^nH^n. Cahours *(Compt. rend.* 31, 144).

Die Caprylsäure löst sich schwer in Wasser. Lerch. Sie löst sich in 400 Theilen Wasser bei 100°, und scheidet sich bei ungefähr + 10 wieder fast vollständig krystallisirt aus. Fehling.

Die caprylsauren Salze sind schwer löslich, die des Ammoniaks, Kalis und Natrons ausgenommen. Lerch.

Caprylsaurer Baryt. Darstellung (VI, 550). Krystallisirt beim Abdampfen aus heifsen Lösungen in feinen fettglänzenden Schuppen, beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in mohngrofsen, weifsen, kalkartigen Körnern. Lerch. Feine mohnsamenähnliche Krystallkörner und Drusen; durch freiwillige Verdunstung erhalten: mehr als 1/4 Zoll lange, sehr harte und fettglänzende Säulen. Redtenbacher. Sehr voluminös Nach dem Trocknen fettglänzend. Fehling. Luftbeständig bei Mittelwärme und bei 100°. Lerch.

Liefert bei der Destillation für sich bei allmählig zur Glühhitze gesteigerter Temperatur viel Kohle haltenden Rückstand und ein Destillat aus sauer reagirendem Wasser, und gelbem, nach Aceton riechendem Oele bestehend, das später weifse Flocken absetzt. Gibt bei raschem Erhitzen mit Kalkhydrat ein butterartiges Destillat, Caprylon und ein Oel, wohl ein Aldehyd enthaltend. Guckelberger *(Ann. Pharm.* 69, 202). Bildet mit Chlorphosphorsäure in Berührung Caprylsäureanhydrid. Chiozza *(Ann. Pharm.* 85, 229).

Löst sich schwer in Wasser. Lerch. Löst sich in 106,6 Theilen Wasser bei 10°, in 50 Theilen bei 100°. Fehling. Die Lösung verändert sich nicht an der Luft. Lerch.

Löst sich durchaus nicht in Weingeist und Aether.

			Lerch.	Fehling.	Iljenko u. Laskowsky.	Redtenbacher.	Rowney.
16 C	96	45,37	45,47	45,28	45,24	45,51	45,28
15 H	15	7,09	7,10	7,28	7,16	7,22	7,35
3 O	24	11,34	11,42	11,40	11,67	11,19	11,24
BaO	76,6	36,20	36,01	36,04	35,93	36,08	36,13
$C^{16}H^{15}BaO^4$	211,6	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Hält nach Gottlieb 36,5, nach Redtenbacher 35,95, nach Müller 36,3, nach Bouis 36,0 Proc. Baryt.

Caprylsaures Bleioxyd. Wird aus der wässrigen Lösung des Barytsalzes durch salpetersaures Bleioxyd gefällt. Lerch.

Weifser Niederschlag. Luftbeständig. Schmilzt unter 100°. Löst sich schwer in Wasser. Lerch.

			Lerch.
16 C	96	38,87	39,08
15 H	15	6,07	6,17
3 O	24	9,72	9,28
PbO	112	45,34	45,47
$C^{16}H^{15}PbO^4$	247	100,00	100,00

Caprylsaures Silberoxyd. Caprylsaurer Baryt gibt mit salpetersaurem Silberoxyd weifsen Niederschlag. Lerch, Redtenbacher.

Weifs, Lerch; käsig, schwärzt sich nicht bei 100°, Redtenbacher; fällt aus heifsem Weingeist beim Erkalten als weifses Pulver nieder, welches 46,29 Proc. Silberoxyd hält. Schneider.

Löst sich kaum (etwas, Redtenbacher) in Wasser, Lerch. Löst sich in Ammoniak und in Säuren. Schneider.

			Lerch.	Gottlieb.	Redtenbacher.
16 C	96	38,24	38,14	38,43	38,55
15 H	15	5,97	6,05	6,03	6,01
3 O	24	9,56	9,68	9,09	9,22
AgO	116	46,23	46,13	46,45	46,22
$C^{16}H^{15}AgO^4$	251	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Caprylsäure mischt sich mit *Weingeist* und *Aether* nach jedem Verhältniss. Fehling.

Schwefelprylafer.

$$C^{16}H^{17}S = C^{16}H^{16},HS.$$

Bouis. *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 137.

Éther caprylsulfhydrique.

Man erhitzt weingeistiges Einfach-Schwefelnatrium mit Iodprylafer, bis das Gemenge sich trübt und der in mit Schwefelnatrium oder Iodnatrium beladenem Weingeist unlösliche Schwefelprylafer sich als Oel abscheidet.

Flüssig. Leichter als Wasser. Riecht unangenehm. Zersetzt sich beim Erhitzen. Löst sich wenig in Weingeist.

Iodprylafer.

$C^{16}H^{17}I = C^{16}H^{16},HI.$

WILLS. *Chem. Soc.* 6, 307. *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 103.
SQUIRE. *Chem. Soc.* 7, 108.
BOUIS. *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 131.

Éther capryliodhydrique. Iodcapryl.

Darstellung. 1. Man löst Iod im gleichen Gewicht Caprylalkohol und digerirt mit Phosphor zur Entfärbung. SQUIRE. 2. Man fügt zu Caprylalkohol abwechselnd Phosphor und Iod in kleinen Antheilen, mit der Vorsicht, dass ein Ueberschuss von Phosphor, der rothen Iodphosphor bilden würde, vermieden wird (zu 100 Alkohol, 50 Iod, 6 Phosphor), destillirt die stark rauchende Flüssigkeit, wo anfangs Wasser, dann ein viel Caprylen haltendes Liquidum, das leichter als Wasser, zuletzt bei bis zu 200° steigendem Siedepuncte eine schön violett gefärbte Flüssigkeit mit Dämpfen von Phosphor, Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff übergeht, während rother Phosphor und ein Syrup zurückbleiben. Das Destillat mit kohlensaurem Natron, dann mit Wasser gewaschen, liefert bei fractionirter Destillation bei 210° Iodprylafer. BOUIS.

Eigenschaften. Oelige Flüssigkeit, nach Orangen riechend. Siedet unter Zersetzung, sich durch freies Iod tief roth färbend bei 210° BOUIS; bei 191—196° WILLS; bei 193° SQUIRE. Spec. Gew. 1,31 bei 16° BOUIS.

			BOUIS.
16 C	96	40,1	40,66
17 H	17	7,1	7,30
I	126	52,8	52,64
$C^{16}H^{17}I$	239	100,0	100,00

Zersetzungen. Färbt sich am *Lichte* roth. BOUIS, WILLS. Zerfällt beim *Sieden*, Kohlenwasserstoffe und Iodwasserstoff liefernd. SQUIRE. *Brennt* mit rufsender Flamme. BOUIS.

Liefert beim Erhitzen mit weingeistigem *Ammoniak* iodwasserstoffsaures Caprylamin. SQUIRE, CAHOURS, BOUIS. Bei überschüssigem Iodprylafer auch Bi- und Tricaprylamin. BOUIS.

Verhält sich gegen *Natrium* (oder Kalium) wie Chlorprylafer (VI, 555). BOUIS.

Bildet mit *Einfachschwefelnatrium* in weingeistiger Lösung erhitzt Schwefelprylafer und Iodnatrium. BOUIS. Mit *Quecksilber* erhitzt, bildet der Iodprylafer grünes unlösliches Halbiodquecksilber, das sich in der Hitze löst, beim Erkalten krystallisirt, bis bei verlängerter Einwirkung unter Wasserstoffentwicklung Caprylen entsteht ($C^{16}H^{17}I + Hg = C^{16}H^{16} + HgI + H$). BOUIS.

Der Iodprylafer fällt in weingeistiger Lösung die *Silbersalze*, unlösliches Iodsilber und den der Säure des Silbersalzes entsprechenden Capryläther bildend. BOUIS.

Bromprylafer.

$$C^{16}H^{17}Br = C^{16}H^{16},HBr.$$

MOSCHNIN. *Ann. Pharm.* 87, 117.
BOUIS. *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 130.

Bromcapryl. Éther caprylbromhydrique.

Darstellung. 1. Man löst 5 Theile Brom in 8 Theilen Caprylalkohol, behandelt mit Phosphor bis zur Entfärbung und destillirt. Das Destillat wird mit Wasser, dann mit verdünntem kohlensauren Natron und nochmals mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. MOSCHNIN. 2. Man fügt zu Caprylalkohol ein Stück Phosphor, dann allmählig Brom, bis der Phosphor verschwunden, und so fort, so lange noch Entfärbung eintritt. Man erwärmt zum Verjagen des Hydrobroms, destillirt, sammelt das bei 190° übergehende Product, das mit verdünntem kohlensauren Natron gewaschen, dann für sich rectificirt wird. BOUIS.

Oelartige Flüssigkeit von starkem narkotischen Geruch, MOSCHNIN; nach Orangen, wie der Chlorprylafer riechend. BOUIS. Schwerer als Wasser. Siedet unter Zersetzung bei 190°. BOUIS. Hinterlässt bei der Destillation kohligen Rückstand, das gelbliche Destillat reizt die Augen zum Thränen, hält weniger Brom als der Bromprylafer und wird, mit Wasser behandelt, unter Entfärbung leichter als dieses. MOSCHNIN. Verbrennt mit rufsender, grüngesäumter Flamme. BOUIS.

Verhält sich gegen Kalium oder Natrium wie der Chlorprylafer. BOUIS.

Zerlegt sich mit Kali erwärmt in Bromkalium und Caprylalkohol. MOSCHNIN.

Der Bromprylafer fällt die Silbersalze in weingeistiger Lösung, doch langsamer als der Iodprylafer. BOUIS.

Löst sich nicht in Wasser. Löst sich in Weingeist.

Chlorprylafer.

$$C^{16}H^{17}Cl = C^{16}H^{16},HCl.$$

BOUIS. *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 128.
M. BERTHELOT. *Compt. rend.* 44, 1350; *Ann. Pharm.* 104, 185.

Éther caprylchlorhydrique. Chlorcapryl.

Bildung. 1. Beim Einwirken von Salzsäure auf Caprylalkohol. BOUIS. 2. Beim Einwirken von Fünffachchlorphosphor auf Caprylalkohol. BOUIS. 3. Beim Einwirken von Salzsäure auf Caprylen (VI, 541). BERTHELOT.

Darstellung 1. Man sättigt Caprylalkohol mit gasförmiger Salzsäure, wo unter Wärmeentwicklung Absorption erfolgt, oder mischt ihn mit concentrirter rauchender Salzsäure, und erhitzt im verschlossenen Rohr auf 120 bis 130°. Hierbei wird nur ein Theil des Alkohols in Afer übergeführt. 2. Man bringt Caprylalkohol in einen langhalsigen, durch Wasser gekühlten Ballon, fügt Fünffachchlorphos-

phor in kleinen Portionen hinzu und erhitzt, wenn in der Kälte keine Einwirkung mehr erfolgt, zur Destillation. Das Destillat wird zur Zersetzung der Chlorphosphorsäure vorsichtig mit Wasser vermischt, der obenaufschwimmende Afer erst mit sodahaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen und rectificirt. Bouis.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit. Siedet bei 175°, doch steigt gegen Ende der Destillation die Temperatur. Leichter als Wasser. Riecht stark nach Orangen. Bouis.

			Bouis.
16 C	96	64,64	64,52
17 H	17	11,44	11,32
Cl	35,4	23,92	24,30
$C^{16}H^{17}Cl$	148,4	100,00	100,14

Brennt mit rufsender, grüngesäumter Flamme, Salzsäure bildend.

Der Afer fällt die Silbersalze nicht.

Mit Kalium oder Natrium in der Kälte in Berührung, bildet der Chlorprylafer Capryl $C^{16}H^{17}$.

Beim Erhitzen mit Natrium nimmt das Metall eine violette Farbe an, bläht sich unter Temperaturerhöhung stark auf und entwickelt Wasserstoff. Dann bildet sich Kochsalz, welches, die Flüssigkeit aufsaugend, diese breiig macht. Die hierbei abdestillirende, weniger chlorhaltende Flüssigkeit bringt, in einer zweiten Retorte wieder mit Natrium zusammengebracht, wieder die violette Färbung hervor, und so fort, bis das Abdestillirende frei von Chlor und reines Caprylen ist. $(2[C^{16}H^{17}Cl] + 3Na = [C^{16}H^{15}Na, NaCl] + C^{16}H^{16} + NaCl + 3H.)$ Bouis.

Gepaarte Verbindungen, den Kern $C^{16}H^{16}$ *enthaltend.*

Caprylschwefelsäure.

$$C^{16}H^{18}S^2O^8 = C^{16}H^{18}O^2,2SO^3.$$

Bouis. *Compt. rend.* 33, 144. — *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 124.
Moschnin. *Ann. Pharm.* 87, 114.

Acide sulfocaprylique. Caprylxydschwefelsäure.

Darstellung. Man mischt zwei Theile Caprylalkohol mit ein Theil Vitriolöl langsam und unter Abkühlung, um die Entwicklung von schwefliger Säure zu verhindern und lässt in gelinder Wärme stehen, wo nach 6—7 Tagen zwei Schichten entstehen, die untere überschüssiges Vitriolöl, die obere Caprylschwefelsäure haltend. Moschnin. Bei Anwendung gleicher Theile Vitriolöl und Caprylalkohol entwickelt sich meistens schweflige Säure, und das Gemenge schwärzt sich, falls man nicht gut kühlt. Desshalb wendet man besser Nordhäuser Vitriolöl an, wo keine Schwärzung und geringere Entwicklung schwefliger Säure erfolgt, doch ist zu lange Einwirkung zu vermeiden. Bouis. Die Flüssigkeit gibt nach dem Sättigen mit kohlensaurem Kalk, Baryt oder Blei lösliche Salze; durch genaues Zersetzen des Barytsalzes mit verdünnter Schwefelsäure oder des Bleisalzes mit Hydrothion und Abdampfen der Flüssigkeit im Vacuum wird die Caprylschwefelsäure erhalten. Bouis.

Farblose, syrupdicke Flüssigkeit. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Schwärzung. Bouis.

Löst sich sehr leicht in Wasser, die Lösung reagirt stark sauer, zerfällt beim Erhitzen in Caprylalkohol und wässrige Schwefelsäure. Bouis, Moschnin.

Caprylschwefelsaures Kali. 1. Man sättigt das durch Einwirkung von Vitriolöl auf Caprylalkohol erhaltene Product mit kohlensaurem Kali, verdunstet zur Trockne, und nimmt mit siedendem Weingeist auf, der das schwefelsaure Kali ungelöst lässt, und beim Erkalten caprylschwefelsaures Kali in glänzenden Plättchen absetzt. 2. Man zersetzt caprylschwefelsauren Baryt genau durch kohlensaures Kali.

Weifs, glänzend, fühlt sich fettig an. Schmeckt sehr bitter, dann süfs.

			Bouis.
16 C	96,0	37,3	37,14
18 H	18	6,9	6,92
SO^3	40	15,7	
KO,SO^3	87,2	33,9	34,06
2 O	16	6,2	
$C^{16}H^{17}KO^2,2SO^3+Aq.$	257,2	100,0	

Wird bei 100° roth und sauer. Verbrennt beim Erhitzen, schwefelsaures Kali lassend. Bildet beim Erhitzen mit wässrigem kohlensauren Kali schwefelsaures Kali und Caprylalkohol. Liefert, mit cyansaurem Kali destillirt, eine flüssige und eine krystallisirbare Substanz, die beim Behandeln mit Kali Caprylamin geben, also wohl Cyansäure- und Cyanursäurecaprylester sind. Bouis.

Caprylschwefelsaurer Baryt. Wird durch Sättigen der rohen Caprylschwefelsäure mit kohlensaurem Baryt, Filtriren und vorsichtiges Verdunsten der Lösung im Wasserbade bis zur Krystallisation erhalten. Bildet, wenn durch Abkühlen der heifsen Lösung erhalten, biegsame, perlglänzende Krystalle, Moschnin; aus Weingeist krystallisirt zuweilen feine Nadeln. Bouis. Im Vacuum bilden sich nur warzenförmige Massen. Moschnin. Schmeckt stark bitter, dann süfs. Die Krystalle verlieren im Vacuum über Vitriolöl 6,67 Proc. Wasser (2 At. = 6,09 Proc.) und geben dann 42,06 Proc. schwefelsauren Baryt. Moschnin. ($C^{16}H^{17}BaO^2,2SO^3$ erfordert 42 Proc.) Das gewässerte Salz enthält 25,12 Proc. Baryt, ist daher $C^{16}H^{17}BaO^2,2SO^3+3Aq.$ (Rechn. 25,15 Proc.) Bouis.

Das trockne Salz wird bei längerem Stehen im Vacuum roth, und entwickelt starken, zum Husten reizenden Geruch. Bei 100° wird es unter Schwärzung, ohne zu schmelzen, zersetzt. Verbrennt mit heller blauer Flamme, schwefelsauren Baryt lassend. Moschnin.

Caprylschwefelsaurer Kalk krystallisirt in weifsen Tafeln, schmeckt bitter und fühlt sich seifenartig an. Moschnin.

Die wässrige Caprylschwefelsäure löst *Eisen* und *Zink* unter Wasserstoffentwicklung.

Mit *Bleioxyd* bildet die Caprylschwefelsäure 2 Salze, wahrscheinlich 1 und 2 At. Bleioxyd auf 1 At. Säure enthaltend. a. Das neu-

trale Salz, durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Bleioxyd erhalten, krystallisirt leicht, reagirt sauer. b. Das basische Salz wird durch Digeriren des neutralen Salzes mit Bleioxyd, und Verdunsten der alkalischen farblosen Lösung als durchsichtige Masse erhalten. Seine Lösung absorbirt an der Luft Kohlensäure, in neutrales Salz übergehend. MOSCHNIN.

Die Caprylschwefelsäure löst sich leicht in Weingeist. BOUIS.

Salpetercaprylester.

$$C^{16}H^{17}NO^6 = C^{16}H^{17}O,NO^5.$$

BOUIS. *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 136.

Éther caprylazotique.

Darstellung. Man löst Iodprylafer in siedendem Weingeist, fügt weingeistiges salpetersaures Silberoxyd im Ueberschuss hinzu, trennt das abgeschiedene Iodsilber durch Filtriren, worauf Wasser den Ester aus der weingeistigen Lösung als Oel abscheidet.

Riecht dem Essigcaprylester ähnlich. Leichter als Wasser. Beginnt bei 80° zu kochen, wird dann schwarz, während die Temperatur steigt, und hinterlässt Kohle, ein saures stark riechendes Destillat liefernd.

Brennt mit leuchtender Flamme.

Gibt, mit weingeistigem Kali gekocht, Salpeterkrystalle und Caprylalkohol.

Löst sich in Weingeist.

Forme-Capryläther.

$$C^{18}H^{20}O^2 = C^2H^3O,C^{16}H^{17}O.$$

WILLS. *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 103.
BOUIS. *N. Ann. Chim. Phys* 44, 139.

Éther methylcaprylique. Methyl-Capryläther.

Entsteht bei der Einwirkung des Natrium-Caprylalkohols (VI, 545) auf Iodformafer ($C^{16}KH^7O^2 + C^2H^3I = C^{18}H^{20}O^2 + KI$). WILLS.

Leichtflüssig. Riecht stark. Kocht bei 160,5 bis 161°. Spec. Gew. 0,830 bei 16,5°. WILLS.

Ist nach WILLS, der den Caprylalkohol für Oenanthylalkohol ansieht, Forme-Oenanthyläther.

Löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether.

Caprylformester.

$$C^{18}H^{18}O^4 = C^2H^3O,C^{16}H^{15}O^3.$$

FEHLING. *Ann. Pharm.* 53, 405.

Caprylsaures Methyloxyd.

Man fügt zu der Lösung von 1 Th. Caprylsäure in 1 Th. Holzgeist $1/2$ Th. Vitriolöl. Das Gemisch trübt sich und scheidet den Ester

bald ab, der abgehoben, mit Wasser gewaschen und durch Chlorcalcium getrocknet wird.

Riecht stark gewürzhaft, zugleich nach Holzgeist. Spec. Gew. 0,882. Dampfdichte 5,48.

			FEHLING.
18 C	108	68,35	68,38
18 H	18	11,39	11,42
4 O	32	20,26	20,20
$C^{18}H^{18}O^4$	158	100,00	100,00

	Maafs.	Dichte.
C-Dampf	18	7,4880
H-Gas	18	1,2474
O-Gas	2	2,2186
Esterdampf	2	10,9540
	1	5,4770

Vine-Capryläther.

$$C^{20}H^{22}O^2 = C^4H^5O,C^{16}H^{17}O.$$

WILLS.

Aethyl-Capryläther.

Entsteht bei der Einwirkung von Natrium-Caprylalkohol auf die äquivalente Menge Iodvinafer.

Farbloses, leicht bewegliches Liquidum. Riecht anders als Caprylalkohol. Kocht bei 177°. Spec. Gew. 0,791 bei 16°. Dampfdichte 5,095.

	Maafs.	Dichte.
C-Dampf	20	8,3200
H-Gas	22	1,5246
O-Gas	2	2,2186
Vine-Caprylätherdampf	2	12,0632
	1	6,0316

Ist nach WILLS Vine-Oenanthyläther.

Brennt mit leuchtender Flamme.

Löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether.

Essig-Caprylester.

$$C^{20}H^{20}O^4 = C^4H^3O^3,C^{16}H^{17}O.$$

BOUIS. *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 135.

Éther caprylacétique.

Bildung und Darstellung. 1. Entsteht beim Destilliren von Caprylalkohol mit Essigsäure. 2. Beim Einleiten von Salzsäuregas in den in Essigsäure gelösten Caprylalkohol bildet sich Essigcaprylester, durch Wasser abzuscheiden. 3. Man destillirt in Vitriolöl gelösten Caprylalkohol über essigsaurem Natron, wo beim Erhitzen vorübergehend violette Färbung entsteht. Das gut gewaschene und getrock-

nete Destillat wird rectificirt und das beim Siedepunct des Esters Uebergehende aufgefangen. 4. Man lässt eine weingeistige Lösung von Iodprylafer mit krystallisirtem essigsauren Silberoxyd sieden, filtrirt vom Iodsilber ab und verdunstet aus dem Filtrat den Weingeist im Wasserbade, oder scheidet den gebildeten Ester durch Wasser aus. Beim Erhitzen von Iodprylafer mit trocknem essigsauren Silberoxyd bildete sich unter rother Färbung der Flüssigkeit viel freie Essigsäure.

Angenehm nach Früchten riechende Flüssigkeit. Siedet bei 193°. Leichter als Wasser.

			Bouis.
20 C	120	69,76	69,41
20 H	20	11,62	11,86
4 O	32	18,62	18,73
$C^{20}H^{20}O^4$	172	100,00	100,00

Brennt mit heller Flamme. Wird von Vitriolöl gelöst, durch Wasser daraus fällbar; wenn das Vitriolöl concentrirt ist, tritt Bildung von schwefliger Säure und von Caprylen ein, und das durch Wasser Ausgeschiedene ist roth gefärbt.

Wird beim Sieden mit Kali in essigsaures Kali und Caprylalkohol zerlegt.

Der Ester löst sich nicht in Wasser. Er löst sich in Weingeist.

Caprylon.

$$C^{30}H^{30}O^2 = C^{16}H^{16}O^2,C^{14}H^{14}.$$

G. Guckelberger. *Ann. Pharm.* 69, 201.

Darstellung. Man erhitzt 1 Th. caprylsauren Baryt mit 2 Th. Kalkhydrat in erwärmter Retorte über freiem Kohlenfeuer rasch bis zum schwachen Glühen, so dass bei $\frac{1}{2}$ Unze Salz die Operation in 20 bis 30 Minuten beendigt ist. Es entwickeln sich schwere, weifse Nebel, die sich in der durch kaltes Wasser erkälteten Retorte zum gelben Oel verdichten, welches bald zu einer gelben Butter erstarrt. Diese wird zwischen Papier gepresst, wo sich ein dunkelgelbes Oel in das Papier zieht und endlich eine weifse Masse bleibt, die mit kaltem Weingeist gewaschen, aus kochendem krystallisirt wird.

Eigenschaften. Weifs, dem chinesischen Wachs ähnlich, aus seinen Lösungen in feinen, seideglänzenden Nadeln krystallisirend. Geschmacklos. Riecht schwach wachsartig. Schmilzt bei 40°, erstarrt nach dem Schmelzen bei 38° zur krystallischen Masse. Leichter als Wasser, sinkt in Weingeist von 0,89 spec. Gew. unter. Siedet bei 178° und geht unzersetzt über.

			Guckelberger.
30 C	180	79,64	79,18
30 H	30	13,27	13,32
2 O	16	7,09	7,50
$C^{30}H^{30}O^2$	226	100,00	100,00

Zersetzungen. Wird durch kalte *Salpetersäure*, selbst rauchende, nicht verändert. Aber beim Schmelzpunkte des Caprylons wirkt

Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. heftig ein, entwickelt Dämpfe, die, durch Wasser streichend, diesem ätherischen Geruch ertheilen. Es bleibt ein dunkelgelbes Oel, das durch Wasser von der Säure befreit, schwerer als Wasser ist, brennend gewürzhaft schmeckt und sich kaum in Wasser, leicht in wässrigen Alkalien löst. Die Lösung in Ammoniak fällt Silbersalze eigelb, ebenso Bleisalze. Das Silbersalz zersetzt sich sehr rasch, selbst im Vacuum, es explodirt beim gelinden Erhitzen, also ist das gelbe Oel wohl Nitrocaprylsäure.

Wird durch *Kalilauge* nicht verändert.

Reducirt ammoniakalische *Silberlösung* nicht.

Löst sich nicht in *Wasser*.

Löst sich reichlich in 80procentigem *Weingeist*, noch mehr in heifsem, so dass beim Erkalten ein Brei entsteht.

Löst sich so reichlich in heifsem *Holzgeist*, dass die Flüssigkeit beim Erkalten zur breiartigen Masse erstarrt.

Löst sich leicht in *Aether*, *flüchtigen* und *fetten Oelen*.

Caprylvinester.

$$C^{20}H^{20}O^4 = C^4H^5O^3,C^{16}H^{15}O^3.$$

FEHLING. *Ann. Pharm.* 53, 403.

Caprylsaures Aethyloxyd.

Man fügt zu der Lösung von 1 Th. Caprylsäure in 1 Th. absolutem Weingeist $^1/_2$ Th. Vitriolöl. Das Gemisch trübt sich sogleich und scheidet dann nach einigen Secunden den Ester ab. Dieser wird durch Waschen mit Wasser von der Säure und durch Chlorcalcium vom Wasser befreit.

Wasserhell, flüssig. Riecht angenehm ananasartig. Spec. Gew. 0,8738 bei 15°. Siedet bei 214°. Dampfdichte 6,100.

			FEHLING.
20 C	120	69,76	69,89
20 H	20	11,62	11,85
4 O	32	18,62	18,26
$C^{20}H^{20}O^4$	172	100,00	100,00

	Maafs.	Dichte.
C-Dampf	20	8,3200
H-Gas	20	1,3860
O-Gas	2	2,2186
Esterdampf	2	11,9246
	1	5,9623

Löst sich kaum in Wasser, leicht in Weingeist und Aether.

Myle-Capryläther.

$$C^{26}H^{28}O^2 = C^{10}H^{11}O,C^{16}H^{17}O.$$

WILLS. *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 103.

Amyl-Capryläther.

Entsteht durch Einwirkung von Natrium-Caprylalkohol auf Iodmylafer und wird bei der fractionirten Destillation des Products

schwierig als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit erhalten, die bei 220 bis 221° kocht. Spec. Gew. 0,608 bei 20°.

Ist nach WILLS Myle-Oenanthyläther.

Caprylsäureanhydrid.

$$C^{32}H^{30}O^{6} = C^{16}H^{15}O^{3},C^{16}H^{15}O^{3}.\ ^{*)}$$

CHIOZZA. *Ann. Pharm* 85, 229.

Wasserfreie Caprylsäure. Capryl-Caprylat.

Chlorphosphorsäure wirkt auf caprylsauren Baryt leicht, eine teigige Masse bildend, aus der weingeistfreier Aether Caprylsäureanhydrid auszieht. Die Lösung mit schwacher Kalilauge behandelt und mit Chlorcalcium entwässert, hinterlässt nach dem Verdunsten des Aethers im Wasserbade das Anhydrid.

Farbloses, leicht bewegliches Oel, das in einer Kältemischung zur weifsen, unter der Loupe krystallisch erscheinenden Masse gesteht und einige Grade unter 0° schmilzt. Riecht ekelhaft, dem Johannisbrod ähnlich, beim Erhitzen gewürzhaft, die Kehle stark reizend. Fühlt sich wie Fett an. Leichter als Wasser. Siedet bei 280°, doch steigt der Siedepunct gegen Ende auf 290°, während der Rückstand sich färbt und brenzliche, übelriechende Producte übergehen.

Wird bei längerer Berührung mit *feuchter Luft* sauer, Caprylsäure bildend. Wird durch siedendes *Wasser*, selbst beim Destilliren, nicht verändert.

Gibt mit mäfsig concentrirter *Kalilösung* beim Erwärmen caprylsaures Kali.

Erwärmt sich schwach mit *Anilin* und gesteht nach einigen Tagen zu einer butterartigen, schwer rein zu erhaltenden Masse.

Sauerstoffkern $C^{16}H^{14}O^{2}$.

Suberylwasserstoff.

$$C^{16}H^{14}O^{2}.$$

BOUSSINGAULT. *J. chim. méd.* 12, 230; *J. pr. Chem.* 7, 211; *Ann. Pharm.* 19, 308.

TILLEY. *Mem. Ch. Soc.* 1, 1; *Ann. Pharm.* 39, 166; *Phil. Mag. J.* 18, 417.

Suberone.

Bildung und Darstellung. 1. Entsteht neben Kohlenwasserstoffen beim Einwirken von Kalk auf Korksäure in mäfsiger Wärme. BOUSSINGAULT. 2. Beim Destilliren von Korksäure mit Aetzkalk geht ein

*) Auch die schon früher in Bd. VI abgehandelten Anhydride der einbasischen Säuren wären zweckmäfsiger in entsprechender Weise aufgeführt worden. L.

angenehm riechendes, dickes braunes Oel über. Wird dieses rectificirt, bis der Siedepunct auf 178° gestiegen ist, so geht Fune über, dann Suberylwasserstoff, während eine schwarze, pechartige Masse zurückbleibt. Tilley.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit. Tilley. Kocht bei 186°, Boussingault, bei 176°, Tilley. Wird bei —12° nicht fest. Riecht stark gewürzhaft, Boussingault, angenehm, Tilley. Dampfdichte 4,392. Boussingault.

						Boussingault.	Tilley.
16 C	96	76,19	14 C	84	75,00	76,6	75,61
14 H	14	11,11	12 H	12	10,71	10,8	11,19
2 O	16	12,70	2 O	16	14,29	12,6	13,20
$C^{16}H^{14}O^2$	126	100,00	$C^{14}H^{12}O^2$	112	100,00	100,0	100,00

Durch die Formel $C^{16}H^{14}O^2$ wird die Bildungsweise des Suberylwasserstoffs nicht erklärt, durch die Formel $C^{14}H^{12}O^2$ nicht die Bildung der begleitenden Producte und die der Korksäure durch Oxydation des Suberylwasserstoffs mit Salpetersäure. Gerhardt (*Traité* 2, 732).

Zersetzungen. 1. Geht bei der Oxydation mit Salpetersäure leicht in Korksäure über. Boussingault. Dabei bildet sich noch eine andere, in feinen Nadeln krystallisirende Säure. Tilley. 2. Leitet man Chlorgas durch Suberylwasserstoff, so erhitzt er sich, bildet Salzsäure, schwärzt sich und zersetzt sich völlig, wenn man nicht erkältet. Wird keine Salzsäure mehr gebildet, so bleibt ein dickes Oel von scharfem, unangenehmen Geruch, durch Kohlensäuregas vom überschüssigen Chlor zu befreien. Dieses lässt sich nicht unzersetzt destilliren, sondern schwärzt und zersetzt sich beim Erhitzen. Löst man die Chlorverbindung in weingeistigem Kali und verdünnt mit Wasser, so fällt ein dickes ätherisches Oel nieder, schwerer als Wasser, braun, vom Geruch, Geschmack und den übrigen Eigenschaften des Benzoevinesters. Tilley.

Anhang.

Korkharz.

Boussingault. *Institut. 4me. année.* Nr. 142; Ausz. *J. pr. Chem.* 7, 213; *J. Chim. med.* 12, 230.

Wird Aether auf Kork gegossen, so nimmt er eine blassgelbliche Farbe an, die Lösung setzt beim Abdampfen Korkharz ab.

Kleine Nadeln.

	Berechnung nach Boussingault.		Boussingault.
32 C	192	84,95	82,4
26 H	26	11,50	11,1
O	8	3,55	6,5
$C^{32}H^{26}O$	226	100,00	100,0

Wird durch Salpetersäure in Kleesäure und ein Wachs (Cerin, Chevreul) umgewandelt.

Korksäure.

$C^{16}H^{14}O^{8}=C^{16}H^{14}O^{2},O^{6}$.

BRUGNATELLI. *Crell. Ann.* 1787, 1, 145.
BOUILLON LAGRANGE. *Ann. Chim.* 23, 42; Ausz. *Scher. J.* 6, 591. Ferner *J. Pharm.* 8, 107.
TROMMSDORF. *A. Tr.* 17, 2, 46.
CHEVREUL. *Ann. Chim.* 62, 323; auch *N. Gehl.* 5, 379. Ferner *Ann. Chim.* 96, 182; auch *Schw.* 16, 336.
BRANDES. *Schw.* 32, 393; 33, 83; 36, 263. Ferner *Ann. Pharm.* 9, 295. — *N. Br. Arch.* 21, 319.
BUSSY. *J. Pharm.* 8, 107; 19, 425.
BOUSSINGAULT. *J. Chim. med.* 12, 230; *J. pr. Chem.* 7, 211; *Ann. Pharm.* 19, 307.
HARFF. *N. Br. Arch.* 5, 303.
LAURENT. *Rev. scient.* 10, 123; *J. pr. Chem.* 27, 313. — *Ann. Chim. Phys.* 66, 157.
BROMEIS. *Ann. Pharm.* 35, 89.
TILLEY. *Ann Pharm.* 39, 166; *Phil. Mag. J.* 18, 417; *Mem. Chem. Soc.* 1, 1.
SACC. *Ann. Pharm.* 51, 222.
GERHARDT. *Compt. chim.* 1845, 178.
LAURENT u. GERHARDT. *N. Ann. Ch. Phys.* 24, 184.
WIRZ. *Ann. Pharm.* 104, 261.

Acide subérique.

Bildung. Beim Einwirken von Salpetersäure auf Kork, Papier, BRUGNATELLI (*A. Gehl.* 1, 340), Hollundermark, LINK (dem CHEVREUL widerspricht), Baumrinde, leinene Lumpen, BERZELIUS (Lehrbuch 3. Aufl. 8, 47). Bei der Oxydation von Oelsäure, LAURENT, und von Talgsäure, BROMEIS, von Ricinusöl, TILLEY, und Leinöl, SACC, durch Salpetersäure. Beim Behandeln des Suberylwasserstoffs mit Salpetersäure. BOUSSINGAULT.

Darstellung. 1. Geraspelter Kork wird mit 6 Th. Salpetersäure von 30° B. bis auf einen geringen Rückstand destillirt, welcher in einer Porcellanschale unter Umrühren zur Honigdicke verdunstet wird. Kochendes Wasser zieht hieraus unter Zurücklassung von Holzfaser und Wachs die mit künstlichem Bitter verunreinigte Korksäure, welche sich beim Verdunsten und Erkälten der Lösung abscheidet, und entweder durch wiederholtes Auflösen in heifsem Wasser und Abkühlen oder durch Kochen mit Kohlenpulver, oder durch Binden an Kalk und Fällen mittelst Salzsäure gereinigt wird. CHEVREUL. BRANDES reinigt die Säure vom noch anhängenden kleesauren Kalk durch Auflösen in Ammoniak, Filtriren und Fällen mit Salzsäure. BERZELIUS (Lehrbuch 3. Aufl. 8, 48) empfiehlt Sublimation. (Nach BRANDES liefern 9,6 Thl., nach CHEVREUL 12 Thl. Kork 1 Thl. Korksäure.

2. Die nach V, 507 erhaltene Korksäure hält ein in Salpetersäure lösliches Oel und die in Wasser lösliche Azelainsäure beigemengt. Man löst in heifsem Wasser, wo sich das Oel in Tröpfchen abscheidet, lässt bei 50 bis 60° stehen, wobei sich das Oel zu Boden setzt, bis auf einen kleinen Theil der obenaufschwimmt, und lässt die vom Oel getrennte Lösung erkalten, wo die Korksäure

krystallisirt; sie wird auf dem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Um die Azelainsäure auszuziehen, wird die gepulverte Säure in einer Flasche mit dem 2- bis 3fachen Volum Aether übergossen, welcher alle Azelainsäure, aber auch viel Korksäure löst. Die rückständige Korksäure wird 2 bis 3 Stunden mit reiner Salpetersäure gekocht, durch Abkühlen krystallisiren gelassen, gewaschen, dann durch Lösen in kochendem Wasser und Krystallisiren rein erhalten. LAURENT.

3. Man erhitzt Talgsäure so oft mit erneuerter Salpetersäure, bis alle Talgsäure verschwunden und eine klare salpetersaure Lösung gebildet ist. Diese auf die Hälfte abgedampft, erstarrt nach 24 Stunden zu einer beinahe festen Masse, die auf dem Trichter mit kaltem Wasser gewaschen (um die Bernsteinsäure haltende Mutterlauge zu entfernen), dann 3mal aus heifsem Wasser umkrystallisirt, abgepresst und getrocknet wird. BROMEIS.

4. Man digerirt Oelsäure mit erneuerten Mengen Salpetersäure, bis keine merkliche Einwirkung mehr stattfindet. Beim Erkälten unter 0° erstarrt die Lösung in 12 Stunden zu einer gelbweifsen, weichen, fast ganz aus Korksäure bestehenden Masse, welche man auf einem mit dem Glasstabe halb verschlossenen Trichter sammelt, wo die Pimelinsäure, Adipinsäure, Lipinsäure und ein in Salpetersäure lösliches Oel haltende Mutterlauge abtropft und Korksäure zurückbleibt, die mit kaltem Wasser gewaschen und 4 bis 6mal aus kochendem umkrystallisirt, ausgepresst und getrocknet wird. BROMEIS.

5. Erhitzt man 1 Theil Ricinusöl mit 2 Theilen Salpetersäure, die mit gleichviel Wasser verdünnt ist, und giesst die siedende Flüssigkeit vom festen Rückstand ab, so läfst dieselbe beim Erkalten Korksäure fallen, die durch Kochen mit Salpetersäure und wiederholte Krystallisation gereinigt wird. TILLEY. Bei rascher Einwirkung der verdünnten Salpetersäure geht viel Oenanthylsäure über, und Korksäure bleibt im Rückstande, während bei langsamem Erhitzen viel Blausäure und eine stickstoffhaltige Säure $C^{14}X^3H^{17}O^2$ gebildet wird. BOUIS. (*N. Ann. Ch. Phys.* 44, 92).

6. Man erwärmt 1 Theil Leinöl mit 2 Theilen käuflicher, mit 4 Th. Wasser verdünnter Salpetersäure, wo sich das Oel zuerst roth färbt und sich dann in ein gelbes Harz verwandelt, giefst die Flüssigkeit ab und behandelt das Harz wiederholt mit concentrirter Salpetersäure, die man nach 4—5 Stunden abgiefst und erneut. (Bei längerer Einwirkung der Salpetersäure wird die Korksäure in ein nach Buttersäure riechendes Oel verwandelt.) Die erkalteten Flüssigkeiten liefern sehr viel Korksäure, die gelb und durch Harz verunreinigt ist. (Die Mutterlauge enthält Pimelinsäure.) Man krystallisirt 3- bis 4-mal aus Wasser, um Salpetersäure zu entfernen, trocknet hierauf zwischen Fliefspapier, schmilzt bei gelinder Wärme und destillirt möglichst rasch, wo wenig Kohle bleibt. Das durch ein schwarzes Harz verunreinigte und dadurch nach Aceton riechende Destillat wird in siedendem Wasser gelöst, mit Thierkohle, welche mit Salpetersäure gewaschen ist, gereinigt und filtrirt, wo beim Erkalten reine Korksäure anschiefst. SACC.

7. Man kocht die fetten Säuren des Cocosöls von höherem Atomgewicht, die aus der Zersetzung der Natronseife mit Schwefelsäure hervorgehen und nach dem Abdestilliren der flüchtigen Säuren im Rückstande bleiben, in einer geräumigen Retorte mit 3 Th. käuflicher Salpetersäure, wo anfangs ruhiges Sieden, Entwicklung rother und eigenthümlich riechender, stark die Athmungsorgane angreifender Dämpfe statt hat, dann nach 14tägigem Kochen unter Ersatz der Salpetersäure heftige Einwirkung beginnt, sich reichliche Dämpfe entwickeln (welche die Masse zum Theil in die Vorlage schleudern können) und die anfangs auf der Salpetersäure zum Kuchen erstarrten fetten Säuren sich zum Theil als dickes zähes Oel am Boden ablagern. Man kocht weiter, bis das anfangs zunehmende dicke Oel zum weifsen Krystallbrei geworden ist (wozu etwa zwei Monate nöthig sind), auf den Salpetersäure nur schwach einwirkt, destillirt die Salpetersäure möglichst vollständig ab und löst den Inhalt der Retorte in Wasser. Es entsteht gelbe, durch Oeltröpfchen trübe Lösung, die sich beim Stehen in der Wärme unter Ablagerung des Oels klärt, von diesem befreit, im Wasserbade zur Verjagung der meisten Salpetersäure verdunstet, bis sie beim Erkalten erstarrt, wiederholt gelöst und wieder verdunstet wird, so lange so noch Salpetersäure fortgeht. Man löst den Krystallbrei in 2 Maass heissem Wasser, trennt die nach 12 Stunden ausgeschiedenen weissen Körner von der Mutterlauge (in der Pimelin-, Adipin-, Lipin- und Bernsteinsäure bleiben), verdunstet diese weiter, so lange noch lose Körner anschiefsen, die aus Korksäure, Legarpylsäure und einer dritten Säure bestehen, und bis von diesen Körnern verschiedene Krusten erhalten werden. Man wäscht die so erhaltene rohe Korksäure mit kaltem Wasser, krystallisirt sie wiederholt um, zuletzt aus schwach erwärmtem Weingeist, bis die Aschenbestandtheile entfernt sind, fährt mit Umkrystallisiren fort und trennt die zuerst anschiefsenden Lepargylsäure haltenden Portionen von der Mutterlauge, die beim weiteren Eindampfen reine Korksäure liefert. WIRZ.

Eigenschaften. Scheidet sich beim Erkalten der wässrigen Lösung theils als weifses, undurchsichtiges, körniges Pulver, theils in undeutlich krystallischen Häuten aus, CHEVREUL; in kleinen Nadeln, die sich zu blumenkohlförmigen Massen vereinigen. SACC. Schmilzt bei 120° BROMEIS, bei 123—124° BRANDES, bei 124° BUSSY, in Haarröhrchen z. Th. bei 120°, völlig bei 128° WIRZ; wenn bei 100° getrocknet ohne Gewichtsverlust, BUSSY; und erstarrt zu einer fasrigen, CHEVREUL, krystallischen, BOUSSINGAULT, strahligen, WIRZ; zu einer aus schönen, durchsichtigen, langen (zugespitzten, BROMEIS) Krystallnadeln gebildeten Masse, LAURENT. (Giefst man vor dem völligen Erstarren den flüssigen Theil ab, so findet man im Innern eine mit glänzenden Nadeln besetzte Höhlung. BUSSY.) Verflüchtigt sich an der Luft (über 124° BUSSY), ohne Rückstand in weifsen, stechenden, nach Talg riechenden Dämpfen, BOUILLON, CHEVREUL; sublimirt in verschlossenen Gefäfsen in $^1/_2$ Zoll langen Nadeln, nur eine Spur Kohle lassend. CHEVREUL. Destillirt in der Retorte erhitzt nach Art der fetten Säuren. BUSSY. Verdichtet sich nach dem Verflüchtigen im oberen Theil der Retorte zu einem Oel, welches beim

Erkalten zu einer nadelförmigen Masse erstarrt. LAURENT. Röthet Lackmus. Schmeckt schwach sauer. Geruchlos. Luftbeständig.

			BOUILLON LAGRANGE.	BUSSY.	BRANDES.
16 C	96	55,17	58,33	55,79	55,41
14 H	14	8,04	7,67	7,98	8,36
8 O	64	36,79	34,00	36,23	36,23
$C^{16}H^{14}O^8$	174	100,00	100,00	100,00	100,00

	BOUSSINGAULT.	LAURENT.	BROMEIS. a	BROMEIS. b	TILLEY.	WIRZ.
14 C	55,1	55,77	56,72	55,09	55,97	54,50
16 H	8,0	8,19	8,45	7,94	8,15	8,06
8 O	36,9	36,04	36,83	36,97	35,78	37,44
$C^{16}H^{14}O^8$	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Säuren von BUSSY und BRANDES waren aus Kork, die von LAURENT und BROMEIS (a) aus Oelsäure und Talgsäure (b), die von TILLEY aus Ricinusöl dargestellt. BOUSSINGAULT analysirte durch Oxydation von Suberylwasserstoff erhaltene Säure. — Vergl. auch BRANDES, *Ann. Pharm.* 9, 295.

Die Korksäure verliert beim Erhitzen mit Bleioxyd 10,08; BUSSY 1073 Proc. Wasser, BROMEIS.

Zersetzungen. 1. Bildet, im Glaskolben erhitzt, die Athmungswerkzeuge heftig angreifende Dämpfe, die sich zu krystallisch erstarrenden Tropfen verdichten und hinterläfst kohligen Rückstand. BROMEIS. (Vergl. auch VI, 565.)

2. Wird durch anhaltendes Kochen mit *Salpetersäure* zersetzt, LAURENT; ein flüchtiges nach Buttersäure riechendes Oel bildend. SACC. Wird bei 8stündigem Kochen mit Salpetersäure nicht verändert, behält ihre Zusammensetzung und die übrige Salpetersäure gibt beim Abdampfen nur noch etwas Korksäure. BROMEIS.

3. Liefert beim Destilliren mit 4 Th. *Braunstein*, 1 Th. *Vitriolöl* und 1 Th. Wasser ein saures, Ameisensäure haltendes Destillat, dann bei stärkerem Erhitzen wenig hellgelbes, beim Erkalten erstarrendes Oel. BRANDES.

4. Wird durch rauchendes *Vitriolöl* unter Schwärzung und Entwicklung von schwefligsaurem Gas zerstört. BRANDES.

5. Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem *Kalkhydrat* Kohlenwasserstoffe und Suberylwasserstoff. BOUSSINGAULT. Bei der Destilation der Korksäure mit *Aetzkalk* geht ein dickes braunes Oel über, den Suberylwasserstoff BOUSSINGAULTS und vielleicht Fune haltend. TILLEY.

6. Gibt mit *Anilin* zusammengeschmolzen Suberanilid und Suberanilsäure. LAURENT u. GERHARDT.

Verbindungen. A. Mit Wasser. — Die Säure löst sich in 120 Th. BOUILLON, 80 Th. CHEUVREUL, 50 Th. FOURCROY, kaltem Wasser, in 100 Th. Wasser von 9°, in 86 von 12° BRANDES, in 98,6 Th. von 18°, (100 Th. Wasser lösen 1,014 Th.) WIRZ, in 38 Th. Wasser von 60° CHEVREUL, in 5 Th. von 84° BRANDES, und in 2 Th. BOUILLON, 1,87 Th. BRANDES, kochendem Wasser, aus letzterer Auflösung sich beim Erkalten abscheidend, so dafs das Ganze erstarrt. 100 Th. der heifsgesättigten Lösung halten auf 18° erkältet noch 2,32 Th. Korksäure gelöst. WIRZ.

B. Die Korksänre löst sich in erwärmter Salpetersäure ohne Zersetzung. CHEVREUL.

C. *Mit Salzbasen.* — Die korksauren Salze, *Suberates*, verlieren in der Hitze ihre Säure theils zersetzt, theils unzersetzt; ihre wässrigen Lösungen lassen auf Zusatz einer stärkeren Säure die Korksäure als weifses Pulver fallen.

Korksaures Ammoniak. — Krystallisirt beim langsamen Verdunsten in weifsen, seidenglänzenden, büschelförmig vereinigten, feinen vierseitigen Nadeln von stechend salzigem Geschmack, BRANDES; verflüchtigt sich im Feuer, leicht in Wasser löslich. BOUILLON. Gibt bei der trockenen Destillation Suberaminsäure. GERHARDT.

Korksaures Kali. — Vierseitige Säulen, BOUILLON; undeutlich krystallische blumenkohlähnliche Masse, die neutral reagirt und salzig schmeckt. BRANDES. Schmilzt im Feuer unter Verflüchtigung der Säure. Löst sich schwer in Wasser, BOUILLON; leicht und wird an der Luft feucht. BRANDES.

Korksaures Natron. — Wird durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Natron und Abdampfen als feste weifse dichte Masse erhalten. BROMEIS. Weifse, durchsichtige, rectanguläre Säulen und Nadeln. Neutral. Schmeckt salzig-bitterlich. Löst sich in 1 Th. kaltem, in weniger heifsem Wasser, wird an der Luft etwas feucht. BRANDES. Löst sich in Weingeist. BOUILLON.

			BRANDES.	BROMEIS.
2 NaO	12	28,44	24,26	28,39
$C^{16}H^{12}O^6$	156	71,56	75,74	71,01
$C^{16}Na^2H^{12}O^8$	218	100,00	100,00	100,00

Korksaurer Baryt. — Korksäure trübt nicht Barytwasser, CHEVREUL; beim Abdampfen scheidet sich das Salz als weifses Pulver und in nicht krystallischen Häuten aus. In der Hitze schmelzbar, BOUILLON. Das korksaure Ammoniak fällt Chlorbarium erst auf Zusatz von Weingeist, BROMEIS; einen anfangs fast durchsichtigen Niederschlag erzeugend, LAURENT. Fast geschmacklos, löst sich in 59 Th. kaltem. in 16,5 Th. kochendem Wasser. BRANDES.

			BRANDES.
2 BaO	153,2	49,54	43,58
$C^{16}H^{12}O^6$	156	50,46	56,42
$C^{16}Ba^2H^{12}O^8$	309,2	100,00	100,00

Korksaurer Strontian. — Korksäure fällt Strontianwasser nicht CHEVREUL. Beim Abdampfen erhält man das Salz in schwach durchscheinenden Häuten, die an der Luft durch Wasserverlust undurchsichtig werden, in der Hitze schmelzen und in 21 Th. Wasser von 20°, in 12,7 von 30°, in 13,3 von 50° und in 12,8 kochendem sich lösen. BRANDES. Korksaures Ammoniak fällt Chlorstrontium erst auf Zusatz von Weingeist. BROMEIS. Der Niederschlag ist anfangs fast durchsichtig. LAURENT.

			Brandes.
2 SrO	103,6	39,90	34,52
$C^{16}H^{12}O^6$	156	60,10	65,48
$C^{16}Sr^2H^{12}O^8$	259,6	100,00	100,00

Korksaurer Kalk. — Fällt beim Abdampfen der wässrigen Lösung, oder beim Vermischen concentrirter Lösungen von korksaurem Ammoniak und Chlorcalcium nieder, Chevreul; erst auf Zusatz von Weingeist, Bromeis. Schmeckt sehr schwach salzig. Wird in der Hitze gelb, dann etwas flüssig und verbrennt unter Aufblähen; löst sich in 39 Th. kaltem, 9 Th. kochendem Wasser. Brandes.

	Bei 100°	getrocknet.	Brandes.
2 CaO	56	26,41	22,67
$C^{16}H^{12}O^6$	156	73,59	77,33
$C^{16}Ca^2H^{12}O^8$	212	100,00	100,00

Korksaure Bittererde. — Korksaures Ammoniak gibt mit Chlormagnium auf Zusatz von Weingeist einen anfangs fast durchsichtigen Niederschlag. Laurent. Weifses Pulver und nicht krystallische Häute, von erst seifenartigem, dann bitterlichen Geschmack, sich in der Hitze aufblähend, in 1 Th. Wasser von 12°, in weniger heifsem löslich. Brandes, Bouillon.

			Brandes.
2 MgO	40	20,41	17,53
$C^{16}H^{12}O^6$	156	79,59	82,47
$C^{16}Mg^2H^{12}O^8$	196	100,00	100,00

Korksaure Alaunerde. — Das Ammoniaksalz fällt die gesättigte Alaunlösung. Chevreul. Nicht krystallisirbar, herbe. Bouillon.

Korksaures Uranoxyd. — Korksaures Ammoniak fällt schwefelsaures Uranoxyd hellgelb. Der Niederschlag wird durch Trocknen gelblichweiss, hält 58,32 Proc. Oxyd und 41,68 Proc. Säure, schwärzt sich beim Erhitzen, entwickelt weifse Nebel und stinkendes Oel, grünlichgraues, theilweise reducirtes Oxyd lassend. Löst sich in 300 Th. kochendem Wasser. Brandes.

Korksaures Manganoxydul. — Gelblichweifse, schwach durchscheinende, blumenkohlähnliche Masse, die süfslich salzig, dann herbe schmeckt. Löst sich in Wasser. Brandes.

Korksaures Zinkoxyd. — Nach Bouillon fällt die freie Korksäure, nach Chevreul und Bromeis nur das korksaure Ammoniak die Zinksalze. Weifses, zartes, geschmackloses Pulver; wird beim Erhitzen gelb, schmilzt und lässt Zinkoxyd und Zink. Brandes.

Korksaures Zinnoxydul. — Die Korksäure fällt das salzsaure Oxydul weifs. Chevreul. Korksaures Ammoniak fällt neutrale Zinnsalze weifs, der Niederschlag ist in Weingeist löslich. Bromeis.

Korksaures Bleioxyd. — a. *Neutrales.* — Die wässrige Korksäure fällt das essigsaure und salpetersaure Bleioxyd. Bouillon, Chevreul, Bromeis. Das durch Fällen von wässriger Korksäure mit drittelessigsaurem Bleioxyd, so lange noch ein Niederschlag entsteht, erhaltene Salz hält nach dem Waschen und Trocknen 58,48 Proc. Oxyd

auf 41,52 Proc. Säure. Bussy. — Man fällt Bleizuckerlösung mit korksaurem Ammoniak, Bouillon, Chevreul, Bromeis, mit korksaurem Baryt, Bouillon, oder Kali, Brandes. Weifse, dichte, käsartige Flocken, die zu einem weifsen, schwach süfsen Pulver austrocknen. Schmilzt in der Hitze, bläht sich auf und verbrennt und verkohlt sich. Löst sich fast gar nicht in Wasser. Brandes. Löst sich durchaus nicht in Wasser und Weingeist, auch nicht in warmem. Bromeis. Löst sich in verdünnter Essigsäure. Bouillon.

			Brandes.	Bromeis. bei 100°.
16 C	96	25,29	25,80	25,63
12 H	12	3,16	3,26	3,28
6 O	48	12,64		13,46
2 PbO	223,6	58,91		57,63
$C^{16}Pb^2H^{12}O^8$	379,6	100,00		100,00

Brandes fand früher 52,89, Bouillon 71,19 Proc. Bleioxyd.

b. *Drittel.* — Man digerirt a. längere Zeit mit basisch essigsaurem Bleioxyd. Bromeis.

			Bromeis.
16 C	96	11,61	11,90
12 H	12	1,45	1,48
6 O	48	5,81	6,21
6 PbO	670,8	81,13	80,41
$C^{16}Pb^2H^{12}O^8,4PbO$	826,8	100,00	100,00

Korksaures Eisenoxydul. — Korksäure und korksaures Ammoniak fällen das schwefelsaure Eisenoxydul weifs. Chevreul. Der Niederschlag schmilzt in der Wärme, wird unter Aufblähen zerstört; wird an der Luft zu Oxydsalz und löst sich nicht in Wasser. Brandes.

Korksaures Eisenoxyd. — Korksaures Ammoniak erzeugt in salzsaurem (und schwefelsaurem, Bromeis) Eisenoxyd einen rothbraunen Niederschlag. Wird beim Trocknen braun. Schmilzt in der Hitze und bläht sich auf. Löst sich nicht in Wasser. Brandes.

Korksaures Kobaltoxydul. — Die Kobaltsalze werden durch korksaures Ammoniak rosenroth gefällt. Chevreul.

Korksaures Kupferoxyd. — Die Korksäure fällt das schwefelsaure, nicht das salpetersaure Kupferoxyd. Bouillon. Nicht die freie Säure, wohl aber das Ammoniaksalz fällt die Kupfersalze blassblau, Chevreul, blassbläulichgrün, Brandes, schön blaugrün, Bromeis. Schmilzt in der Hitze und zersetzt sich. Löst sich sehr wenig in Wasser. Brandes.

			Brandes.
2CuO	79,6	33,79	28,75
$C^{16}H^{12}O^6$	156	66,21	71,25
$C^{16}Cu^2H^{12}O^8$	235,6	100,00	100,00

Korksaures Quecksilberoxydul. — Die Korksäure fällt salpetersaures Quecksilberoxydul weifs. Bouillon, Chevreul. — Wässrige Korksäure löst nur wenig Quecksilberoxydul. Harff. Man fällt salpetersaures Quecksilberoxydul durch korksaures Kali. Weifses, lockeres, ge-

schmackloses Pulver. Färbt sich in der Sonne im feuchten Zustande grau. Hält 70,91 Proc. Oxydul ($C^{16}H^{12}O^6,2Hg^2O$ = 72,72 Proc. Oxydul). Beim Erhitzen sublimirt ein kleiner Theil unzersetzt, während Kohle bleibt. Gibt mit Ammoniak ein schwarzes Doppelsalz, mit Kali Quecksilberoxydul. Kaltes Vitriolöl wirkt wenig ein, heifses zerstört die Korksäure und bildet schwefelsaures Quecksilberoxydul. Kalte Salpetersäure löst das Salz langsam, heifse rasch. Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Weingeist in Quecksilber und Oxydsalz. Löst sich nicht in Wasser. Löst sich in 2500 Th. Aether. Harff.

Korksaures Quecksilberoxyd. — Korksäure löst Quecksilberoxyd nicht. — Man fällt salpetersaures Quecksilberoxyd mit korksaurem Kali. Weifses, beim Trocknen zusammenballendes, geschmackloses Pulver. Hält 56,75 Proc. Oxyd. ($C^{16}H^{12}O^6,2HgO$ = 58,06 Proc.). Lässt beim Glühen Kohle und wird zerstört. Gibt mit Ammoniak ein weifses Doppelsalz, mit Kali gelbes Oxyd. Löst sich in Salzsäure und Salpetersäure. Braucht zur Lösung mehr als 2000 Th. kaltes, weniger kochendes Wasser. Löst sich kaum in Weingeist, in 1200 Th. Aether. Harff.

Basisch-korksaures Quecksilberoxydul-Ammoniak. — Das in Wasser vertheilte Oxydulsalz wird mit Ammoniak zusammengebracht. Schwarzes, leichtes, geschmackloses Pulver. Hält 85,75 Proc. Oxydul. Entwickelt mit Kali Ammoniak. Heifses Vitriolöl zerstört die Korksäure und bildet ein weifses Pulver. Löst sich in concentrirter Essigsäure bis auf Metallkugeln. Löst sich nicht in Wasser, Weingeist und Aether. Harff.

Basisch-korksaures Quecksilberoxyd-Ammoniak. — Wie die Oxydulverbindung dargestellt. Weifses, geschmackloses Pulver, das in der Sonne gelb wird. Hält 75,49 Proc. Oxyd. Lässt beim Glühen Kohle. Kaltes Vitriolöl wirkt nicht bedeutend, heifses verkohlt die Säure und lässt ein weifses Pulver. Löst sich in Salzsäure; in Salpetersäure bis auf ein weifses Pulver. Löst sich nicht in Wasser, Weingeist und Aether. Harff.

Korksaures Silberoxyd. — Die Korksäure fällt salpetersaures Silberoxyd weifs. Bouillon, Chevreul. Korksaures Ammoniak (und Kali, Bussy) gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag. Brandes, Bromeis. Pulver. Brandes, Wirz. Färbt sich am Lichte, Bussy, besonders im feuchten Zustande violett. Schmilzt in der Hitze, wird gelb, dann schwarz, stöfst stechenden Dampf aus und lässt Silber. Löst sich kaum in Wasser. Brandes.

			Bromeis. Bei 100° getrocknet. Mittel.	Wirz.
2 AgO	232	59,79	58,02	
16 C	96	24,74	26,56	25,2
12 H	12	3,09	3,49	3,3
6 O	48	12,38	11,93	
$C^{16}Ag^2H^{12}O^8$	388	100,00	100,00	

Bussy fand 55,58, Wirz 55,51 Proc. Ag. (Rechnung 55,67 Proc.).

Die Korksäure löst sich in *Weingeist*, besonders warmem, in *Aether*, *flüchtigen* und *fetten Oelen*. Die weingeistige Lösung wird durch Wasser theilweise gefällt. Chevreul.

Korkformester.

$$C^{20}H^{18}O^{8} = 2C^{2}H^{3}O,C^{16}H^{12}O^{6}.$$

LAURENT. *Ann. Chim. Phys.* 66, 162.

Subérate de methylène.

Wird aus 2 Th. Korksäure, 1 Th. Vitriolöl und 4 Th. Holzgeist auf die gewöhnliche Weise dargestellt, und wie der Korkvinester gereinigt.

Zeigt die Eigenschaften des Korkvinesters. Spec. Gew. 1,014 bei 18°.

			LAURENT.
20 C	120	59,41	59,16
18 H	18	8,91	9,20
8 O	64	31,68	31,64
$C^{20}H^{18}O^{8}$	202	100,00	100,00

Bildet mit Ammoniak Suberamid.

Korkvinester.

$$C^{24}H^{22}O^{8} = 2C^{4}H^{5}O,C^{16}H^{12}O^{6}.$$

BOUSSINGAULT. *J. pr. Chem.* 7, 211; *Ann. Pharm.* 19, 307.
LAURENT. *Ann. Chim. Phys.* 66, 160.
BROMEIS. *Ann. Pharm.* 35, 101.

Subérate d'ethérène. Korknaphta.

Darstellung. 1. Man erhitzt 4 Theile Weingeist mit 1 Theil Salzsäure und 2 Th. Korksäure. BOUSSINGAULT. 2. Man kocht 2 Theile Korksäure mit 1 Theil Vitriolöl und 4 Theilen Weingeist. Der Ester bleibt in der Retorte, wird erst mit Wasser, dann mit wässrigem Kali gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. LAURENT. 3. Man sättigt weingeistige Korksäure mit Salzsäuregas, wobei sich schon Ester abscheidet, der mit Wasser geschüttelt, dann über Chlorcalcium getrocknet wird. BROMEIS.

Eigenschaften. Wasserhelle, dünne Flüssigkeit, LAURENT; ölartig, BOUSSINGAULT. Riecht sehr schwach, LAURENT, BOUSSINGAULT; angenehm nach Aepfeln, BROMEIS. Schmeckt widrig, BOUSSINGAULT; nach ranzigem Haselnussöl. LAURENT. Kocht bei 230°, BOUSSINGAULT, bei ungefähr 260°, LAURENT, ohne Zersetzung. Wenig schwerer als Wasser, BOUSSINGAULT. Spec. Gew. 1,003 bei 15°, LAURENT.

			BOUSSINGAULT.	LAURENT.	BROMEIS.
24 C	144	62,60	62,7	63,05	62,60
22 H	22	9,57	9,6	9,77	9,77
8 O	64	27,83	27,6	27,18	27,63
$C^{24}H^{22}O^{8}$	230	100,00	100,0	100,00	100,00

1. Scheint durch kalte *Salpetersäure* nicht zersetzt zu werden, heifse zersetzt ihn leicht, beim Erkalten krystallisirt Korksäure. 2. Kaltes *Vitriolöl* löst den Ester auf, beim Erhitzen tritt Zersetzung ein, denn Wasser fällt keinen Ester mehr und beim Erkalten schiefst

Korksäure an. 3. Wässriges *Kali* ist fast ohne Wirkung, weingeistiges Kali zersetzt schnell, und Säuren scheiden nur Korksäure ab. 4. Bildet mit *Chlor* Chlorkorkvinester. 5. Wird durch weingeistiges *Ammoniak* in Suberamid verwandelt. Laurent.

Der Korkvinester löst sich nach jedem Verhältniss in *Weingeist* und *Aether*. Laurent.

Chlorkorkvinester.

$C^{24}Cl^2H^{20}O^8$.

Laurent. *Ann. Chim. Phys.* 66, 161.

Éther chlorosubérique.

Lässt man durch kalten Korkvinester Chlorgas streichen, so wirkt es sehr langsam ein, nach 12 Stunden ist kaum 1/4 Atom Wasserstoff ersetzt. Aber bei erneuerter Behandlung in der Wärme entsteht Chlorkorkvinester. Hiermit ist wahrscheinlich die Wirkung des Chlors noch nicht beendigt.

			Laurent.
24 C	144	48,13	48,3
20 H	20	6,78	7,2
2 Cl	70,8	23,68	44,5
8 O	64	21,41	
$C^{24}Cl^2H^{20}O^8$	298,8	100,00	100,0

Sauerstoffkern $C^{16}H^{12}O^4$.

Aloisol.

$C^{16}H^{12}O^6 = C^{16}H^{12}O^4, O^2$?

E. Robiquet. *N. J. Pharm.* 10, 241; *J. pr. Chem.* 39, 180; Ausz. *N. Ann. Chim. Phys.* 20, 487.

Bildung. Beim Destilliren von Aloe mit Kalk.

Darstellung. Man erhitzt ein feingepulvertes Gemenge von 100 Gramm Aloe mit 50 Gramm Kalk (bei gröfseren Mengen können sich secundäre Zersetzungsproducte bilden) in einer Retorte gelinde, bis sich weifse Nebel und entzündliche Gase entwickeln, entfernt das Feuer, wo die Reaction von selbst lebhaft weiter geht, und sich unter Entwicklung weifser Nebel und viel brennbarer Gase in der erkälteten Vorlage gelbe Oeltropfen verdichten, die aus fast reinem Aloisol bestehen, von welcher nach beendigter Gasentwicklung noch mehr übergeht, und der Rest durch stärkeres Erhitzen, zuletzt bis zur Rothglühhitze (oder bis ein röthliches, wenig Aloisol haltendes Oel kommt) erhalten wird. Man erhält nur wenig Aloisol, mufs daher diese Destillation mit frischer Aloe wiederholt vornehmen und sämmtliche Destillate in verschlossener Flasche hinstellen, wo sich zwei Schichten bilden, eine obere, aus unreinem sehr sauren Aloisol bestehend, und eine untere, von saurem opalisirenden Wasser (bisweilen finden sich unter diesen einige Tropfen eines grüngelben nicht flüchtigen Oels). Man nimmt die obere Schicht mit der Pipette ab, schüttelt mit Barytwasser, bis die saure Reaction gehoben ist, trocknet über Chlorcalcium mehrere Tage im zugeschmolzenen Rohre (um alle Absorption von Sauerstoff zu verhindern), destillirt im Oelbade 2- bis 3-mal, und

fängt nur das bei 130° übergehende auf, das im zugeschmolzenen Rohre aufbewahrt wird. 100 Th. Aloe geben 1 Th. Aloisol.

Eigenschaften. Farbloses oder blafs-bernsteingelbes Oel. Spec. Gew. 0,877 bei 15°, gesteht nicht bei —20°. Kocht bei 130°. Riecht lebhaft und durchdringend, zugleich nach Kartoffelfuselöl und Bittermandelöl.

			Robiquet.		
16 C	96	61,54	60,42	bis	61,54
12 H	12	7,69	7,26	„	7,68
6 O	48	30,77	32,32	„	30,78
$C^{16}H^{12}O^{6}$	156	100,00	100,00		100,00

Zersetzungen. 1. Zieht sehr begierig den *Sauerstoff* der Luft an; wird schon beim Ausgiefsen aus einem Gefäfse in das andere roth bis braunroth und verwandelt sich in Aloisinsäure.

2. Weingeistiges Aloisol mit *Ammoniak* und *salpetersaurem Silber* erwärmt, versilbert die Wände des Gefäfses.

3. 2 bis 3 Gramm Aloisol langsam zu einer Lösung von 10 Gramm *Chromsäure* in 30 Gramm Wasser gebracht, entwickeln beim Erwärmen Wasserdämpfe, Kohlensäuregas mit deutlichem Bittermandelölgeruch, und liefern ein milchiges, stark riechendes neutrales Destillat, das mit Aether geschüttelt sich sogleich klärt, und an diesen ein beim Verdunsten zurückbleibendes Oel abgibt, welches sich an der Luft nach einigen Tagen in Benzoesäure verwandelt.

4. Beim Erhitzen von Aloisol mit *Kupferoxyd* auf 200° bilden sich dieselben Produkte wie mit Chromsäure ($C^{16}H^{12}O^{6}+6CuO=C^{14}H^{6}O^{2}$ $+C^{2}O^{4}+HO$).

5. Auch verdünnte *Salpetersäure* verwandelt Aloisol in Bittermandelöl.

6. Concentrirte *Salpetersäure* verwandelt Aloisol unter Explosion in ein dickes, theerartiges Oel, das fast ganz aus Aloisinsäure besteht, aber sich bald weiter in ein Gemenge von Oxalsäurekrystallen, von Pikrinsäure und einem rothen Harz von starkem Bittermandelgeruch verwandelt, in dem sich keine Benzoesäure auffinden läfst.

7. *Chlorwasser* verwandelt Aloisol in Aloisinsäure mit schwachem Bittermandelgeruch, ohne anderes Produkt zu bilden.

Verbindungen. Aloisol löst sich nicht in *Wasser*.

Es absorbirt bei —20° in Aether gelöst trocknes Ammoniakgas und bildet ein Oel, welches aber schon bei 1 bis 2° das Ammoniak verliert, sich nicht in Aether und Wasser, wohl aber in Weingeist löst. Aloisol mischt sich nach allen Verhältnissen mit *Weingeist* und *Aether*.

Aloisinsäure.

$C^{16}H^{12}O^8 = C^{16}H^{12}O^4, O^4$?

E. Robiquet. *N. J. Pharm.* 10, 246; *J. pr. Chem.* 39, 186.
Acide aloisique.

Bildung. Durch Oxydation des Aloisols durch Luft, wässriges Chlor oder concentrirte Salpetersäure (VI, 573).

Läfst sich vom etwa beigemengten Aloisol durch Erhitzen befreien.

Rothbraunes Oel. Viel schwerer als Wasser. Riecht stark nach Bibergeil. Kocht im wasserfreien Zustande bei 250°, ist aber nicht flüchtig.

Verharzt sich schnell an der Luft, daher keine genaue Analyse möglich. (Scheint überhaupt nichts Reines zu sein. Gm.)

Bromkern $C^{16}BrH^{15}$.

Hydrobrom-Bromcaprylen.

$C^{16}Br^2H^{16} = C^{16}BrH^{15}, HBr$?

Cahours. *Compt. rend.* 31, 143.
Bouis. *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 118.

Bildung. 1. Caprylen, nach VI, 540 dargestellt, gibt mit Brom unter Erhitzung eine schwere Flüssigkeit-$C^{16}Br^2H^{16}$. Cahours.

2. Brom wirkt heftig auf Caprylen, eine dicke farblose Flüssigkeit bildend. Bouis.

Chlorkern $C^{16}ClH^{15}$.

Caprylchlorid.

($C^{16}H^{15}ClO^2 - C^{16}H^{15}Cl, {}^1O^2$)?

Cahours. *Compt. rend.* 39, 257; *Pharm. Centralbl.* 1854, 659.

Gibt mit Carbolsäure Hydrochlor und flüchtige Flüssigkeit, die beim Kochen mit Kalilauge in Carbolsäure und Caprylsäure zerfällt.

Chlorkern $C^{16}Cl^5H^{11}$

Quintichlorcaprylen.

$C^{16}Cl^5H^{11}$.

Bouis.

Darstellung. Man läfst einen langsamen Chlorstrom zu erkältetem Caprylen treten, wo unter Wärmeentwicklung Absorption und Entwicklung von Hydrochlor erfolgt; wenn auch im Sonnenlichte

keine Absorption mehr stattfindet, wird das Product gewaschen und getrocknet.

Eigenschaften. Zähe, dicke Flüssigkeit.

			Bouis.
16 C	96	33,80	33,9
5 Cl	177	62,32	62,0
11 H	11	3,88	4,0
$C^{16}Cl^{5}H^{11}$	284	100,00	100,00

Brennt schlecht mit rufsender Flamme.

Nitrokern $C^{16}XH^{15}$.

Nitrocaprylen.

$$C^{16}NH^{15}O^{4}=C^{16}XH^{15}.$$

Bouis. *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 118.

Bildung. 1. Beim Behandeln von Caprylen mit Salpetersäure (VI, 541).

2. Bei der Destillation des Binitrocaprylens.

Darstellung. Man unterwirft Binitrocaprylen der Destillation, entfernt, wenn der Siedepunkt der Flüssigkeit von 100° auf 200° gestiegen ist, das Gefäfs vom Feuer, wo die Temperatur noch auf 212° steigt und fast alle Flüssigkeit unter Entwicklung rother Dämpfe übergeht. In der Retorte bleibt ein schwarzer Rückstand, der schwerer als Wasser ist, sich in Kali löst und durch Salpetersäure gefällt wird

Eigenschaften. Flüssig. Riecht zum Sieden erhitzt heftig, stechend, unangenehm. Leichter als Wasser.

			Bouis.
16 C	96	61,14	59,66
N	14	8,91	
15 H	15	9,55	9,32
4 O	32	20,40	
$C^{16}XH^{15}$	157	100,00	

Wird durch Kali roth gefärbt und bei gröfserer Concentration. Löst sich in Weingeist.

Nitrocaprylsäure.

$$C^{16}NH^{15}O^{8}=C^{16}XH^{15},O^{4}.$$

Wirz. *Ann. Pharm.* 104, 289.

Schon Laurent und Bromeis bemerkten das dicke Oel, welches bei der Oxydation der fetten Säuren durch Salpetersäure neben den zweibasischen Säuren entsteht.

Man wäscht das bei der Behandlung der fetten Säuren des Cocosnufsöls nach VI, 565 erhaltene zähe schwere Oel wiederholt mit heifsem Wasser, bis die anfangs beigemengten Körner von Korksäure völlig entfernt sind. So enthält es noch Nitrocaprinsäure, von der es nicht getrennt werden kann.

Gelbröthliches, syrupdickes Oel von 1,093 spec. Gewicht bei 18°. Schmeckt stark bitter. Riecht eigenthümlich.

			Wirz.
16 C	96	50,7	49,13
N	14	7,4	8,86
15 H	15	7,9	7,67
8 O	64	34,0	34,34
$C^{16}XH^{15}O^{4}$	189	100,0	100,00

Färbt sich beim Erhitzen bald dunkel, entwickelt zum Husten reizende Dämpfe, Geruch nach salpetriger Säure, verpufft schwach und verbrennt völlig.

Löst sich sehr wenig in *Wasser*. Löst sich in concentrirter *Salpetersäure*

Neutralisirt *Ammoniak* und *Kali* völlig, bildet mit Ammoniak gelbrothe, mit Kali tiefrothe Lösung, die beim Verdunsten dicke, an der Luft schwarzbraun werdende, unkrystallisirbare Masse hinterläfst. Das nitrocaprylsaure Ammoniak wird durch *Kalk-*, *Baryt-*, *Blei-* und *Kupfersalze* flockig gefällt, die Flocken ballen beim Umrühren zu pflasterartigen zähen Massen zusammen.

Nitrocaprylsaures Silberoxyd. Salpetersaures Silberoxyd fällt aus der Lösung des nitrocaprylsauren Ammoniaks gelblich-weifse, an der Luft rasch braunroth werdende Flocken, die zur gelblich-grauen leichten Masse austrocknen.

			Wirz.
16 C	96	32,4	30,46
N	14	4,7	6,80
14 H	14	4,7	4,70
Ag	108	36,4	35,73
8 O	64	21,8	22,31
$C^{16}XH^{14}AgO^{4}$	296	100,0	100,00

Hatte, von anderen Darstellungen herrührend, abweichende Zusammensetzung wegen Gehalt an Nitrocaprinsäure.

Nitrocaprylvinester.

$$C^{20}NH^{19}O^{8}=C^{4}H^{5}O,C^{16}XH^{14}O^{3}.$$

Wirz. *Ann. Pharm.* 104, 290.

Wird durch Einleiten von Hydrochlor in weingeistige Nitrocaprylsäure erhalten und durch Waschen mit verdünntem kohlensauren Natron, dann mit Wasser von anhängender Säure, durch Trocknen über Vitriolöl vom Wasser befreit.

Gelbes Oel, dünnflüssiger als Nitrocaprylsäure. Spec. Gew. 1,031 bei 18°. Riecht angenehm nach Obst.

			Wirz.
20 C	120	55,3	55,4
N	14	6,4	
19 H	19	8,7	8,9
8 O	64	29,6	
$C^{20}XH^{19}O^{4}$	217	100,0	

Nitrokern $C^{16}X^2H^{14}$

Binitrocaprylen.

$$C^{16}N^2H^{14}O^8 = C^{16}X^2H^{14}.$$

Bouis.

Bildung. 1. Beim Behandeln von Caprylen mit Salpetersäure (VI, 541), oder mit rauchender Salpetersäure und Vitriolöl.

Darstellung. Man behandelt Caprylen zuerst mit vierfach-gewässerter Salpetersäure, dann mit einem Gemenge von rauchender Salpetersäure und Vitriolöl, wo heftige, in der Kälte fortdauernde Einwirkung erfolgt. Man wäscht und trocknet die ölige Flüssigkeit.

Eigenschaften. Flüssig. Schwerer als Wasser. Die wässrige Lösung riecht heftig reizend.

			Bouis.
16 C	96	47,52	48,05
2 N	28	13,83	
14 H	14	6,93	7,40
8 O	64	31,72	
$C^{16}N^2H^{14}O^8$	202	100,00	

Zersetzungen. Zerfällt bei der Destillation, rothe Dämpfe ausstoſsend, in Nitrocaprylen und einen schwarzen Rückstand (VI, 575).

Löst sich wenig in Wasser, dasselbe gelb färbend.

Amidkern $C^{16}AdH^{15}$.

Caprylamin.

$$C^{16}H^{19}N = C^{16}AdH^{15},H^2.$$

W. S. Squire. *Chem. Soc.* 7, 108; *Pharm. Centralbl.* 1855, 256; *Ann. Pharm.* 92, 400.
Cahours. *Compt. rend.* 39, 254; *Ann. Pharm.* 92, 399.
Bouis *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 139.

Capryliaque. Capryliak.

Bildung. 1. Beim Erhitzen von Iodprylafer mit weingeistigem Ammoniak. Squire, Cahours, Bouis.

2. Bei der Destillation des caprylschwefelsauren Kalis mit cyansaurem Kali erhält man flüssiges und gut krystallisirbares Destillat, wohl Cyansäure- und Cyanursäure-Caprylester, das mit Kali behandelt Caprylamin liefert. Bouis.

Darstellung. 1. Man erhitzt Iodprylafer mit weingeistigem Ammoniak im verschlossenen Rohr 2 Tage auf 100°, verdunstet das Flüssige fast, destillirt den Rückstand mit Kali und entwässert das Destillat über Kalihydrat. Squire.

2. Man leitet trocknes Ammoniakgas durch in Weingeist gelösten Iodprylafer bis zur Sättigung, bringt das Gemenge in ein Glasrohr und schmilzt dieses zu. Man erhitzt im Wasserbade, wo nach

einigen Stunden der Jodprylafer auf die Oberfläche steigt, dann bei fortgesetztem Erhitzen allmählig verschwindet. Wenn beim Erkalten alles klar bleibt, öffnet man das Rohr, verdunstet den Weingeist und das Ammoniak, und zersetzt die rückbleibende krystallische, leicht lösliche Masse durch Kalilauge. (Wenn eine Oelschicht auf dem Gemenge schwimmt, die bei erneuerter Behandlung mit weingeistigem Ammoniak nicht verschwindet, und welche Bi- und Tricaprylamin zu enthalten scheint, so ist sie durch Abheben zu entfernen.) Auf der Oberfläche sammelt sich unreines Caprylamin als braunes, starkriechendes Liquidum, das durch Abheben, Waschen und Destilliren für sich oder über Kalistücke gereinigt wird. Bouis.

Eigenschaften. Klare, farblose Flüssigkeit. Schmeckt bitter. Squire. Riecht ammoniakalisch, Cahours; nach Fischen, Squire. Von starkem, anhaltendem Bocksgeruch. Bouis. Siedet bei 164°, Squire; bei 172 bis 175°, Cahours; bei 175°, Bouis. Spec. Gewicht 0,786. Squire. Ist stark kaustisch. Bouis.

			Squire.
16 C	96	74,42	74,29
19 H	19	14,73	14,61
N	14	10,85	11,10
$C^{16}H^{19}N$	129	100,00	100,00

Zersetzungen. Caprylamin brennt leicht. Bouis. Es gibt bei Einwirkung von Jodvinafer weiter substituirte Ammoniake. Es bildet mit Benzoylchlorid und Cumylchlorid dem Benzamid und Cuminamid entsprechende Verbindungen. Cahours.

Verbindungen. Caprylamin löst sich nicht in *Wasser*. Es fällt die Metallsalze wie Ammoniak und löst Chlorsilber. Bouis.

Mit *Säuren* verbindet sich das Caprylamin leicht zu Salzen. Cahours, Bouis.

Schwefelsaures Caprylamin. $C^{16}H^{19}N,HO,SO^3$, ist krystallisirbar und in Wasser leicht löslich. Cahours.

Hydroiod-Caprylamin — $C^{16}H^{19}N,HI$. Wird durch Erhitzen von weingeistigem Ammoniak mit Jodprylafer erhalten. Bildet grofse Tafeln. Löst sich leicht in heifsem Wasser. Cahours.

Salzsaures Caprylamin. — $C^{16}H^{19}N,HCl$. Caprylamin bildet neben Salzsäure dicke weifse Nebel. Bouis. Es verbindet sich mit Salzsäure heftig zu einem sehr zerfliefslichen Salz, dessen Lösung im Vacuum verdunstet, erst klebrig wird, dann grofse perlglänzende Blätter liefert. Bouis. Cahours.

Salpetersaures Caprylamin. — $C^{16}H^{19}N,HO,NO^5$. Das salpetersaure Caprylamin ist krystallisirbar und in Wasser leicht löslich. Cahours.

Chlorgold-salzsaures Caprylamin. — $C^{16}H^{19}N,HCl,AuCl^3$. Die concentrirte Lösung des salzsauren Caprylamins erstarrt mit Dreifachchlorgold, aus verdünnten Lösungen scheiden sich glänzend gelbe, dem Iodblei ähnliche Blättchen aus.

Verändert sich im feuchten Zutande dem Lichte ausgesetzt. Schmilzt unter 100° zum rothen Liquidum, entzündet sich bei stärkerem Erhitzen und brennt mit schöner Flamme, Gold als Rück-

stand lassend. — Zerfliefslich. Löst sich in Weingeist und Aether. Bouis.

Chlorplatin-salzsaures Caprylamin. — Salzsaures Caprylamin gibt mit Zweifachchlorplatin einen gelben krystallischen (amorphen, Bouis) Niederschlag, der beim Erkalten der kochenden wässrigen Lösung in glänzenden, goldgelben Schuppen erhalten wird. Cahours.

Grofse, dünne Blätter, die 29,41 Proc. Pt und 28,37 Proc. C halten ($C^{16}H^{19}N,HCl,PtCl^2$=29,5 Proc. Pt und 28,6 Proc. C). Squire.

Das Salz schmilzt beim Erhitzen eine schwarze verbrennliche Substanz und Platin als Rückstand lassend. Bouis. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, mehr in heifsem. Es löst sich leicht in Weingeist und Aether.

Sauerstoffamidkern $C^{16}AdH^{13}O^2$.

Suberaminsäure.

$C^{16}NH^{15}O^6 = C^{16}AdH^{13}O^2,O^4$.

Gerhardt. *Compt. chim.* 1845, 178.

Acide subéramique.

Bei der trocknen Destillation von korksaurem Ammoniak geht Wasser und Ammoniak über, dann die Suberaminsäure.

Schmelzbar, in kochendem Wasser löslich, beim Erkalten sich absetzend.

Wird die Säure mit kohlensaurem Baryt gekocht, so gibt das Filtrat mit salpetersaurem Silberoxyd einen gallertartigen, der Alaunerde ähnlichen Niederschlag, der 38 Proc. Ag. hält ($C^{16}NAgH^{14}O^6$ erfordert 38,57 Proc. Ag.).

Sauerstoffamidkern $C^{16}Ad^2H^{12}O^2$.

Suberamid.

$C^{16}N^2H^{16}O^4 = C^{16}Ad^2H^{12}O^2,O^2$.

Laurent. *Rev. scient.* 10, 123; *J. pr. Chem.* 27, 313.

Korkformester verwandelt sich in Berührung mit wässrigem Ammoniak nach einigen Tagen in eine weifse krystallische Substanz. — Korkvinester wird durch wässriges Ammoniak nicht verändert, leitet man aber durch die weingeistige Lösung des Esters Ammoniakgas, so entsteht ein geringer Niederschlag, dem obigen ähnlich. Dieses Suberamid wird mit wenig kaltem Weingeist gewaschen, dann aus heifsem Weingeist krystallisirt.

Suberanilsäure.

$C^{28}NH^{19}O^6 = C^{16}(C^{12}NH^6)H^{13}O^2,O^4$.

Laurent u. Gerhardt. *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 185.

Acide subéranilique.

Darstellung s. Suberanilid. Die weingeistige Flüssigkeit, aus welcher das Suberanilid durch Wasser gefällt ist, wird verdunstet. Wenn

der Weingeist fort ist, scheidet sich ein bräunliches Oel ab, welches beim Erkalten erstarrt. Dieses wird in kochendem Ammoniak gelöst, welches etwas Suberanilid zurücklässt und filtrirt, wo Salzsäure aus dem Filtrat farblose Suberanilsäure fällt. Fügt man während des Kochens wenig überschüssige Salzsäure zu, so scheidet sich beim Erkalten Suberanilsäure zum Theil als schwach gelb gefärbtes, später erstarrendes Oel, zum Theil krystallisch ab.

Mikroscopische, unregelmäfsig gezähnte Blättchen. Schmilzt bei 128°, gesteht beim Erkalten krystallisch. Die Lösung in heifsem Wasser röthet Lackmus.

			Laurent u. Gerhardt. Geschmolzen.
28 C	168	67,47	67,5
N	14	5,62	
19 H	19	7,63	7,8
6 O	48	19,28	
$C^{28}NH^{19}O^6$	249	100,00	

Zersetzungen. 1. Gibt bei der trocknen Destillation viel Kohle, und ein dickes, Anilin haltendes Oel, welches beim Erkalten theilweise gesteht und sich leicht in wenig Aether löst, bis auf ein weifses Pulver, das von Weingeist oder Aether beim Kochen reichlich aufgenommen wird und beim Erkalten krystallisirt, mit schmelzendem Kalihydrat Anilin entwickelt, von kochendem wässrigen Kali oder Ammoniak nicht gelöst wird, also wohl Suberanilid ist.

2. Entwickelt mit schmelzendem Kalihydrat Anilin.

Die Suberanilsäure löst sich nicht in kaltem Wasser, wenig in heifsem.

Suberanilsaures Ammoniak. — Die Säure löst sich leicht, besonders in heifsem Ammoniak. Kleine Krystallkörner, deren wässrige Lösung sich nicht mit Chlorkalk färbt.

Das Ammoniaksalz fällt *Chlorbarium*, der Niederschlag löst sich in kochendem Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten in wolligen Flocken. Es gibt mit *Chlorcalcium* einen weifsen, in heifsem Wasser löslichen, mit *Bleisalzen* einen weifsen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Es fällt *Eisenoxydulsalze* gelblich weifs, *Kupferoxydsalze* hellblau, der Niederschlag ist in Wasser unlöslich.

Suberanilsaures Silberoxyd. — Weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag, der 30,2 Proc. Ag. (Rechnung $C^{28}NH^{18}AgO^6 = 30,36$ Proc. Ag.) hält. Färbt sich leicht am Lichte violett.

Die Suberanilsäure löst sich leicht in Aether und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in kleinen Nadeln.

Suberanilid.

$$C^{40}N^2H^{24}O^4 = C^{16}(C^{12}NH^6)^2H^{12}O^2,O^2.$$

Laurent u. Gerhardt. *N. Ann. Chim. Phys* 24, 184.

Subéranilide.

Gleiche Maafse trocknes Anilin und geschmolzene Korksäure entwickeln beim Zusammenschmelzen Wasser Man erhält 10 Minuten

bei einer der Siedhitze nahen Temperatur im Fluss, fügt dann ein gleiches Maafs Weingeist hinzu, welcher das Gemenge sogleich löst. Die Lösung gesteht nach einigen Secunden zur Krystallmasse, die in mehr kochendem Weingeist gelöst und hingestellt wird, wo das meiste Suberanilid krystallisirt. Der Rest wird durch Wasser gefällt, wo die Suberanilsäure gelöst bleibt.

Krystallisirt aus Weingeist in perlglänzenden Blättern. Schmilzt bei 183°, krystallisirt beim Erkalten.

			Laurent u. Gerhardt.
40 C	240	74,07	73,7
2 N	28	8,64	
24 H	24	7,41	7,5
4 O	32	9,80	
$C^{40}N^{2}H^{24}O^{4}$	324	100,00	

Also neutrales korksaures Anilin —4HO. Laurent u. Gerhardt.

Gibt bei der trocknen Destillation unter Rücklassung von wenig Kohle ein Oel, welches beim Erkalten erstarrt und aus der Lösung in kochendem Weingeist beim Erkalten in perlglänzenden Blättchen anschiefst, die jedoch unter dem Mikroskop ein anderes Ansehen haben und schwach abgerundet zu sein scheinen.

Entwickelt bei gelindem Erhitzen mit Kalihydrat sogleich Anilin. Wird von Ammoniak und kochender Kalilauge nicht angegriffen.

Löst sich wenig in kaltem Weingeist, leicht in kochendem Weingeist und Aether.

Sauerstoffstickstoffkern $C^{16}N^{4}H^{8}O^{4}$.

Coffein.

$$C^{16}N^{4}H^{10}O^{4} = C^{16}N^{4}H^{8}O^{4},H^{2}.$$

Chenevix. *Tilloch phil. Mag.* 12, 350; *Scher. J.* 10, 108.
Herrmann. *Crell. Ann.* 1800, 2, 108 u. 176; *N. Gehl.* 6, 522.
Cadet. *Ann. Chim.* 58, 266; *N. Gehl.* 6, 535.
Payssé. *Ann. Chim.* 59, 196 u. 293; *N. Gehl.* 6, 525.
Schrader. *N. Gehl.* 6, 544.
Seguin. *Ann. Chim.* 92, 5; *N. Tr.* 1, 2, 98.
Pfaff. *Dessen Syst. der Mat. med.* 3, 3. — *Schw.* 61, 487.
Runge. *Materialien zur Phytologie.* Lief. 1, 1821. 146.
Giese. *Schw.* 31, 208.
Pelletier u. Caventou. *Dictionn. de méd.*
Robiquet. *Dictionn. technologique.* Paris 1823, 4, 54.
Pelletier. *J. Pharm.* 12, 229; *N. Tr.* 13, 2, 124; *Mag. Pharm.* 15, 66; *Berl. Jahrb.* 1827, 2, 75.
Garot. *J. Pharm.* 12, 234; *N. Tr.* 13, 131; *Mag. Pharm.* 15, 69.
Pelletier u. Dumas. *Ann. Chim. Phys.* 24, 182.
Th. Martius. *Kastn. Arch.* 7, 266; — *Ann. Pharm.* 36, 93.
Oudry. *Nouvelle Biblioth. medic.* 1827, März; *Mag. Pharm.* 19, 49.
Zenneck. *Repert.* 37, 169 u. 337.
C. H. Pfaff u. Liebig. *Ann. Pharm.* 1, 17.
Wöhler. *Ann. Pharm.* 1, 19.
Günther. *J. pr. Chem.* 10, 273.

ROBIQUET u. BOUTRON. *J. Pharm.* 23, 108.
C. HERZOG. *N. Br. Arch.* 13, 257. — *Ann. Pharm.* 26, 244; — 29, 171.
MULDER. *Pogg.* 43, 160.
K. JOBST. *Ann. Pharm.* 25, 63.
BERTHEMOT u. DECHASTELUS. *J. Pharm.* 26, 518; *Ann. Pharm.* 36, 90.
STENHOUSE. *Phil. Mag. J.* 23, 426; *Mem. Chem. Soc.* 1, 215 u. 237; *Ann. Pharm.* 45, 366; 46, 227. — *Phil. Mag. J.* 42, 21; *J. pr. Chem.* 61, 351; *Ann. Pharm.* 89, 244; *Ann. Pharm.* 102, 124.
PELIGOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 11, 138.
ROCHLEDER. *Ann. Pharm.* 50, 231. — 63, 201. — *Wien. Acad. Ber.* 1849, 96; *Ann. Pharm.* 69, 120. — 71, 1. — *Wien. Acad. Ber.* 1850, 296; *J. pr. Chem.* 51, 401.
ED. CHAMBERS NICHOLSON. *Chem. Soc.* 3, 321; *Phil. Mag.* 1847, Aug., 115; *Ann. Pharm.* 62, 71; *J. pr. Chem.* 41, 457.
BÖDECKER. *Ann. Pharm.* 71, 63.
PAYEN. *Compt. rend.* 23, 9; *N. Ann. Chim. Phys.* 26, 109.
HEIYNSIUS. *J. pr. Chem.* 49, 317.
VERSMANN. *N. Br. Arch.* 68, 148.
HINTERBERGER. *Ann. Pharm.* 82, 311.
KOHL u. SWOBODA. *Ann. Pharm.* 83, 341; *Pharm. Centralbl.* 1852, 953.
STENHOUSE, GRAHAM u. CAMPELL. *Chem. Soc.* 9, 33; *Pharm. Centralbl.* 1857, 53.
SONNENSCHEIN. *Ann. Pharm.* 104, 47.
A VOGEL jun. *Kunst- u. Gewerbebl. für Bayern* 1858, 27; *Chem. Centralbl.* 1858, 367.

Caffeestoff, *Caffeebitter*, *Caféine*, *Théine*, *Thein*, *Guaranin*.

Von PELLETIER u. CAVENTOU, ROBIQUET u. RUNGE wurde 1821 das bis dahin nur im unreinen Zustande bekannte bittere Princip des Caffees im reinen krystallisirten Zustande dargestellt. 1838 zeigten MULDER und C. JOBST gleichzeitig, dass das 1827 von OUDRY entdeckte Thein identisch mit dem Coffein sei, was BERZELIUS schon vermuthet hatte. Das Guaranin von TH. MARTIUS wurde 1840 von diesem und von BERTHEMOT u. DECHASTELUS gleichfalls als Coffein erkannt.

Vorkommen. In der Frucht (und den Blättern, VAN DEN CORPUT, STENHOUSE) des Caffeebaums. — Im Thee. OUDRY. In dem Guarana, dem getrockneten Teig der Früchte von Paulinia sorbilis. TH. MARTIUS. Im Paraguay-Thee, den Blättern und Zweigen von Ilex paraguayensis. STENHOUSE. Ueberall an Gerbsäure gebunden. (Vergl. ROCHLEDER, *Ann. Pharm.* 71, 10.) Nach PAYEN im Caffee an Chlorogensäure gebunden, als chlorogensaures Coffein-Kali.

Guarana enthält 5,07 Proc., guter schwarzer Thee von Kemaou in Ostindien 1,97, verschiedene Proben Caffee 0,8—1, Caffeblätter von Sumatra 1,26, Paraguay-Thee 1,2 Proc. Coffein. STENHOUSE.

Um Coffein in Mischungen nachzuweisen, die etwa 10 Proc. Caffee enthalten, verdunstet man den Aufgufs mit Kalk, erschöpft den trocknen Rückstand mit Aether und behandelt den nach dem Verdunsten des Aethers bleibenden Rückstand mit Salpetersäure und Ammoniak. (VI, 587) STENHOUSE, GRAHAM u. CAMPELL.

Darstellung. — I. *Aus Caffee.* — 1. ROBIQUET digerirt den kalten, wässrigen Auszug des rohen Caffees mit Bittererde, dampft das Filtrat ab, und reinigt das anschiefsende Coffein durch Lösen in Wasser oder Weingeist und Krystallisiren. (Eine im Caffee befindliche schleimige Materie erschwert bedeutend die Darstellung.)

2. Man zieht das weingeistige Extract des rohen Caffees mit Wasser aus, erhitzt die vom Fett getrennte wässrige Lösung mit

Bittererde, wäscht den Niederschlag gut aus, dampft das Filtrat zur Trockne ab, kocht das Extract 6mal mit absolutem Weingeist aus, welcher alles Coffein und nur eine Spur Farbstoff, Gummi und Zucker aufnimmt, filtrirt die weingeistige Tinctur durch gereinigte Thierkohle, destillirt und erkältet, wo das Coffein schön krystallisirt. PELLETIER.

3. Man fällt den kalten wässrigen Auszug der Bohnen erst durch Bleizucker, dann durch Bleiessig, behandelt das Filtrat mit Hydrothion, filtrirt, dampft ab, zieht den krystallischen Rückstand mit warmem Weingeist aus und dampft diesen ab. RUNGE. GAROT, welcher den Absud der Bohnen anwendet, unterläfst das Ausfällen mit Bleiessig, neutralisirt die nach dem Ausfällen mit Hydrothion freigewordene Essigsäure mit Ammoniak, dampft ab, erkältet und reinigt die erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren. So liefert auch der geröstete Caffee Coffein, doch weniger.

Die nach dem Ausfällen mit Hydrothion eingeengte Flüssigkeit neutralisirt PFAFF mit kohlensaurem Kali, filtrirt vom niedergefallenen kohlensauren Kalk und der beim Eindampfen sich abscheidenden kohlensauren Magnesia ab, kocht mit Beinkohle, raucht zum Krystallisiren ab, entfärbt und reinigt die angeschossenen Krystalle, von denen die Mutterlauge noch mehr liefert, durch Umkrystallisiren aus Weingeist von 76 Proc. Er erhält 0,2 Proc. Coffein.

4. Man pulvert schwachgebrannten Caffee (was leichter als bei frischem möglich ist), kocht ihn zweimal mit je 4 Th. Wasser, filtrirt oder kolirt die Lösungen, neutralisirt sie mit einigen Tropfen Aetznatron, und fügt einen concentrirten Absud von Galläpfeln hinzu. Es entsteht ein starker, käsiger Niederschlag, der sich rasch absetzt (sollte er längere Zeit suspendirt bleiben, so fügt man, je nach der Neutralität der Flüssigkeit, etwas verdünnte Schwefelsäure oder etwas Aetznatron hinzu), auf ein dichtes Tuch gebracht und ausgeprefst wird. Man zerreibt den Niederschlag mit $1/_{10}$ vom angewandten Caffee an Aetzkalk, kocht ihn zweimal mit Weingeist von 33°, filtrirt, destillirt den Weingeist ab, verdunstet den Rückstand zur Krystallisation und reinigt die erhaltenen, etwas grün gefärbten Krystalle durch Umkrystallisiren. So erhält man aus verschiedenen Caffee-Sorten 0,4 bis 0,9 Proc. Coffein. ROBIQUET u. BOUTRON.

5. STENHOUSE kocht die gepulverten Bohnen wiederholt mit Wasser, fällt noch heifs mit Bleiessig, kocht das Filtrat mit Bleioxydhydrat, filtrirt, verdunstet zur Trockne, erhitzt den Rückstand mit Sand gemengt in MOHRS Sublimationsapparat und reinigt das sublimirte Coffein durch wiederholtes Sublimiren bei gelinder Wärme. Es werden 0,2 Proc. erhalten. — ZENNECK erhielt aus rohem Caffee 0,75, aus geröstetem 0,42 Proc. Coffein, als er denselben mit Wasser auszog, die Lösung verdunstete, den Rückstand mit Weingeist behandelte und das nach dem Verdunsten des Weingeists erhaltene Extract mit Glaspulver gemengt sublimirte.

6. Man zieht die gepulverten rohen Bohnen mit wasserhaltigem Aether aus, destillirt den Aether ab, schüttelt das rückständige butterartige Extract wiederholt mit $1/_5$ Maafs Wasser und nimmt dieses immer mit dem Heber heraus. Die wässrige Lösung wird mit Bleiessig von Säuren befreit, filtrirt, mit Hydrothion behandelt, wieder filtrirt und zum Syrup verdunstet, wo nach einiger Zeit Coffein in

weissen Nadeln krystallisirt. (Der Aether zieht aus dem Caffee alles Coffein aus.) ROCHLEDER. — Hierbei wendet PAYEN den Aetherextractionsapparat (*N. J. Pharm.* 13, 59) an, verdunstet den ätherischen Auszug, kocht mit Wasser aus, verdampft die Lösung zur Trockne, extrahirt den Rückstand mit absolutem Weingeist, verdunstet wieder, wo krystallischer Rückstand bleibt, der nach dem Waschen mit kaltem Weingeist in heifsem gelöst und daraus einige Male umkrystallisirt wird.

7. Man mengt zu 10 Th. gepulverten Caffees aus 2 Th. Aetzkalk bereitetes pulvriges Kalkhydrat, zieht im Verdrängungsapparate mit Weingeist von 80° RICHTER aus, so lange das Ablaufende noch Coffein beim Verdunsten liefert, trocknet den im Verdrängungsapparate befindlichen Rückstand, pulvert ihn (was nun leichter und vollkommener als bei frischem Caffee möglich) und behandelt noch einmal mit Weingeist, wo alles Coffein ausgezogen wird. Aus beiden geistigen Flüssigkeiten entfernt man den Weingeist durch Destillation, fügt zu dem Rückstande Wasser, trennt das sich in der Ruhe ausscheidende Oel und verdunstet die Flüssigkeit, bis sie in der Kälte zum Krystallbrei erstarrt, der durch Auspressen von der Mutterlauge (die noch etwas Coffein beim Verdunsten liefert) und anhängendem Oel befreit, und aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird. (So erhält man aus Brasilcaffee 0,57 Proc.) VERSMANN.

8. Man digerirt gepulverte Caffeebohnen eine Woche lang mit käuflicher Fune, welche Coffein und Caffeeöl aufnimmt. Beide bleiben nach dem Abdestilliren der Fune zurück und werden durch heifses Wasser getrennt, welches das Caffeeöl auflöst und nach dem Verdunsten in schönen Krystallen zurückläfst. Auch kann man dem Gemenge von Caffeeöl und Coffein ersteres durch Aether entziehen, wo das Coffein zurückbleibt. VOGEL.

II. *Aus Theeblättern.* — (Der bittere Thee hält am meisten Thein.)
1. Man zieht 1 Th. Thee mit 8 Th. Wasser, dem $\frac{1}{32}$ Kochsalz zugesetzt ist, aus, verdunstet das Filtrat zur Trockne, erschöpft den Rückstand mit Weingeist von 40° B., filtrirt, verdunstet zum Syrup, löst den Rückstand in kochendem Wasser und filtrirt heifs, wo das Filtrat beim Erkalten bitterliches Harz fallen läfst. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Bittererde gekocht, filtrirt und zur Krystallisation verdunstet. OUDRY. (Auch der Bittererde-Rückstand enthält nach OUDRY Thein, GÜNTHER und MULDER erhielten jedoch daraus wenig oder gar keins.) Hierbei bleibt zuletzt ein krystallisirbares Extract, aus dem durch Ausziehen mit Aether noch viel Thein gewonnen wird, so dass man im Ganzen $\frac{1}{2}$ Proc. erhält. Einfacher unterläfst man das Ausziehen mit Weingeist, kocht daher die Salzinfusion, oder den Theeabsud, oder Theeblätter und Wasser mit Bittererde, verdunstet die filtrirte Flüssigkeit zum Extract und zieht, ohne die schwierig erfolgende Krystallbildung abzuwarten, mit Aether aus, MULDER; oder da Aether das von den fremden Materien eingeschlossene Thein schwierig löst, so zieht PELIGOT den wässrigen, mit Bittererde zur Trockne verdunsteten (wobei indefs Ammoniak und Ammoniaksalz aus einem Theil Thein gebildet wird) Theeauszug zuerst mit Weingeist aus, verdunstet zur Trockne und erschöpft den Rückstand mit Aether. So werden 2,2 bis 4,4 Proc. Thein erhalten. PELIGOT. — Die nach OUDRY mit Bittererde gekochte und filtrirte Lösung liefert beim Verdunsten sehr gerbstoffreiches Extract, aus welchem durch Ausziehen mit Weingeist und Verdunsten zur Krystallisation, auch wenn man diese Operation wiederholt, kein reines Thein erhalten wird, daher man das erhaltene unreine in Wasser löst,

durch Bleiessig den Rest Gerbstoff, und das Blei durch Schwefelwasserstoff fällt, dann zur Krystallisation verdampft, wo schwach gelbliches Thein anschiefst, durch wiederholtes Behandeln mit Weingeist zu reinigen. GÜNTHER.

2. Man macerirt grobgepulverten Thee mit 4 Th. kaltem Weingeist von 78 Proc. 48 Stunden, kolirt, behandelt den Rückstand noch 3-mal mit 2 Th. Weingeist 24 Stunden lang und prefst aus. Die Tinctur wird mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch Hydrothion vom überschüssigen Blei befreit, filtrirt, in einer Retorte auf $^1/_4$ verdunstet und der Rückstand mit Kali neutralisirt zur Krystallisation verdunstet. 1 Pfd. Thee gibt 1 Drachme reines Thein, HERZOG. GÜNTHER kocht, anstatt mit Kali zu neutralisiren, mit überschüssiger Bittererde, oder Er verdunstet den mit Weingeist von 85 Proc. erhaltenen Thee-Auszug zum weichen Extract, kocht dieses mit Wasser auf, stellt 24 Stunden hin, wo sich das Harz, alles Thein einschliefsend, abscheidet, decanthirt das Wasser, löst das Harz in Weingeist, fällt mit Bleiessig, dann das Filtrat mit Hydrothion und verdunstet das wasserhelle Filtrat zum Krystallisiren. — Hierbei bleibt viel Thein in der Essigsäure gelöst. HERZOG. JOBST kocht Thee oder Theestaub wiederholt mit Wasser aus, fällt mit Bleiessig, läfst auskrystallisiren und behandelt die Mutterlauge mit Thierkohle oder nochmals mit Bleiessig. STENHOUSE fällt den weingeistigen Theeauszug mit Bleizucker im Ueberschufs; verdunstet zur Trockne und gewinnt das Thein durch Sublimation. Er erhält ungefähr 1 Proc. des Thees an Thein) — PELIGOT versetzt den mit Bleiessig gefällten Theeaufguss mit Ammoniak, kocht einige Zeit, filtrirt, leitet Hydrothion ein, filtrirt wieder und lässt krystallisiren.

3. Man erhitzt verdorbenen, unbrauchbaren Thee in MOHR's Sublimationsapparat für Benzoesäure allmählig, jedoch nicht bis zur Zersetzung des Thees. Ein Theil des Sublimats ist völlig rein, der andere wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. HEIYNSIUS.

III. *Aus Guarana.* — 1. Man kocht mit $^3/_{10}$ gebranntem Kalk gemengtes Guarana wiederholt mit Weingeist von 33° BECK aus, dampft das Filtrat ein wenig ab, trennt das beim Erkalten sich abscheidende grünliche fette Oel, dampft die übrige weingeistige Flüssigkeit völlig ab und erhitzt den trocknen Rückstand, wobei sich zuerst gelbweifses, dann weifses Coffein sublimirt. MARTIUS.

2. Man erschöpft gepulvertes Guarana mit kochendem Weingeist, filtrirt, destillirt den Weingeist ab, scheidet aus dem Rückstande durch Wasser ein grünliches Oel, entfernt dieses und verdunstet zum Krystallisiren. BERTHEMOT u. DECHASTELUS.

3. Man kocht 24 Gramm Guaranapulver mit 1 Quart Wasser, fällt die erkaltete Lösung mit Bleiessig, filtrirt den voluminösen braunrothen Niederschlag ab, digerirt ihn wiederholt mit heifsem Wasser und fällt aus dem Filtrat das Blei durch Hydrothion. Man verdunstet die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in wenig kochendem Weingeist, filtrirt, lässt krystallisiren und reinigt die erhaltenen Krystalle durch Auspressen und Umkrystallisiren. STENHOUSE.

IV. *Aus Paraguay-Thee.* — Man fällt das filtrirte Decoct mit Bleizucker, dann das Filtrat mit Bleiessig (oder kocht es mit Bleiglätte), verdunstet die vom Niederschlage decanthirte Flüssigkeit zur Trockne,

wo zähe, dunkelbraune, hygroscopische Masse bleibt. Diese wird der Sublimation unterworfen, wo Coffein sublimirt, oder nach dem Pulvern mit Sand gemengt und mit Aether behandelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers krystallisirt schwach gefärbtes Coffein, durch wiederholtes Krystallisiren zu reinigen. Es werden 0,13 Proc. vom Paraguay-Thee erhalten. STENHOUSE.

Eigenschaften. Schiefst aus einer concentrirten wässrigen Lösung in weifsen, seidenglänzenden, undurchsichtigen, biegsamen Nadeln an, aus einer verdünnten, in langen, durchsichtigen Nadeln von geringerer Biegsamkeit, PELLETIER; farblose, durchscheinende, seidenglänzende, dem Amianth ähnliche Nadeln, ROBIQUET, GIESE; zarte, federartige Säulen. OUDRY. Die langen, farbloisen Nadeln werden beim Trocknen durchsichtig. NICHOLSON. Krystallisirt aus Wasser, wenn es nicht ganz rein, in zu Gruppen vereinigten Nadeln, aus Weingeist bei freiwilligem Verdunsten baumförmig, aus sehr verdünntem Weingeist in feinen, seidenglänzenden Nadeln. GÜNTHER. Krystallisirt aus dem Extract nach der OUDRY'schen Methode in weifsen, glänzenden, sechsseitigen, zugeschärften, sehr harten Säulen, aus der wässrigen Lösung in Nadeln, denen man nicht mehr die gedrungene Gestalt der aus dem Extract erhaltenen mittheilen kann. MULDER. Sehr leicht. BERTHEMOT u. DECHASTELUS. Schwerer als Wasser. MULDER. Spec. Gew. 1,23 bei 19°. PFAFF. Knirscht beim Zerbeifsen zwischen den Zähnen. MULDER. Geruchlos, selbst bei der Sublimation. PFAFF. Geschmacklos. Schmeckt schwach bitter, GIESE, ROBIQUET, PFAFF, HERZOG; besonders in saurer oder weingeistiger Lösung. BUCHNER. Neutral. ROBIQUET, GÜNTHER, PFAFF, JOBST. Schwach alkalisch. MARTIUS. Luftbeständig. PFAFF, HERZOG. Wird beim Erwärmen undurchsichtig, NICHOLSON; schmilzt erst über 100°, ZENNECK, bei 177,8°, MULDER, zur durchsichtigen Flüssigkeit, und sublimirt völlig (bei 184,7°, MULDER) ohne Zersetzung in haarförmigen, zum Theil federförmig vereinigten Nadeln, der Benzoesäure gleichend. ROBIQUET, ZENNECK, MARTIUS. Siedet bei 384°. PELIGOT. ½ Gran zeigte einige giftige Wirkung auf Kaninchen. MULDER. Physiologische Wirkung des Coffeins vergl. J. LEHMANN, *Ann. Pharm.* 87, 205 u. 275.

			DUMAS u. PELLETIER.	PFAFF u. LIEBIG.	WÖHLER.	JOBST.	BERTHEMOT u. DECHASTELUS.
16 C	96	49,48	46,51	49,31	49,25	49,42	49,62
4 N	56	28,86	21,54	29,03	28,97	29,01	
10 H	10	5,15	4,81	5,33	5,43	5,21	5,57
4 O	32	16,51	27,14	16,33	16,35	16,36	
$C^{16}N^4H^{10}O^4$	194	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

	MARTIUS.	MULDER.	STENHOUSE. a.	STENHOUSE. b.	NICHOLSON.
16 C	49,10	49,48	49,04	49,09	49,42
4 N	29,18	28,52	28,78	28,81	
10 H	5,14	5,37	5,14	5,16	5,28
4 O	16,58	16,63	17,04	16,94	
$C^{16}N^4H^{10}O^4$	100,00	100,00	100,00	100,00	

DUMAS u. PELLETIER, PFAFF u. LIEBIG untersuchten aus Caffee, JOBST, MULDER u. STENHOUSE (a) aus Thee, BERTHEMOT u. DECHASTELUS, und MARTIUS aus Guarana, STENHOUSE (b) aus Paraguay-Thee dargestelltes Coffein. PAYEN fand im Coffein aus Thee 50,86 C, 30,00 N und 5,08 H, und stellte die Formel $C^{16}N^4H^{10}O^3$ auf.

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim Erhitzen im Platinlöffel, weifse, schwach gewürzhaft (eigenthümlich durchdringend, MARTIUS, nach Methylamin, ROCHLEDER) riechende Dämpfe ausstofsend, zur blassgelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten zur harzartigen, durchsichtigen Masse erstarrt; wird bei stärkerem Erhitzen grau, nach dem Erkalten krystallisch und gibt graues Pulver, noch stärker erhitzt, bläht es sich auf, verflüchtigt sich völlig und lässt keine Kohle. Im Glasrohr erhitzt, schmilzt es zur gelben Flüssigkeit, gibt Wasser und sublimirt sich dann in weifsen, Curcuma nicht bräunenden Dämpfen, die sich zu feinen Nadeln verdichten. GÜNTHER. Liefert bei der trocknen Destillation, besonders bei Zusatz von Kalihydrat, Ammoniak. MARTIUS.

2. Schmilzt bei raschem Erhitzen an der Luft und *verbrennt* mit blauer Flamme, wenig oder keine Kohle hinterlassend. HERZOG. MULDER.

3. Das Coffein geht nicht in die faule *Gährung* über.

4. Wird durch Eindampfen mit *Phosphorsäure* wenig zersetzt. ZENNECK.

5. Wird beim Erhitzen mit *Vitriolöl*, saure (brenzliche, ZENNECK) Dämpfe entwickelnd, theils verflüchtigt, theils verkohlt. MARTIUS. Vitriolöl wirkt erst bei längerem Erhitzen zersetzend. JOBST, MULDER.

6. Gibt mit *Iod* braune Masse. MARTIUS.

7. Wird durch trocknes Chlor nicht verändert. MULDER. — Leitet man *Chlor* durch einen dicken Brei von Coffein und Wasser, so erhitzt sich das Gemisch auf 50°, das Coffein verschwindet, es bildet sich Chlorcoffein (bei weniger Chlor), Amalinsäure (V, 824), Nitrothein (V, 513) und Methylamin. Die erhaltene Flüssigkeit entwickelt, im Wasserbade abgedampft, Chlor, Salzsäure, einen nach Chlorcyan riechenden, die Augen reizenden Körper und es scheiden sich körnige Krystalle von Amalinsäure ab, hierauf, bei nicht zu viel durchgeleitetem Chlor, Chlorcoffein in weifsen leichten Flocken und Rinden. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit gibt bei weiterem Verdunsten im Wasserbade unter beständigem Verflüchtigen von Salzsäure rothgelben, beim Erkalten erstarrenden Syrup. Dieser durch Leinen gepresst, lässt farblose Krystallmasse von Nitrothein und gelben Syrup von salzsaurem Methylamin. ROCHLEDER. ($C^{16}N^4H^{10}O^4 + 4HO + 4Cl = C^{12}N^2H^6O^8 + C^2NH^5 + C^2NCl + 3HCl$.)

8. Wird Coffein mit *Salzsäure* und *chlorsaurem Kali* gekocht und die Lösung behutsam abgedampft, so entsteht eine Krystallmasse, entweder Alloxan oder ein ähnlicher Körper, der, in Wasser gelöst, die Haut roth färbt und ihr eigenthümlichen Geruch ertheilt. Die Lösung mit Alkalien und Eisenoxydulsalzen versetzt, färbt sich indigblau und liefert mit Ammoniak Murexidlösung. ROCHLEDER.

9. Salpetersäure löst Coffein, nach längerem Erwärmen findet Zersetzung statt. JOBST. — Mit rauchender *Salpetersäure* einige Minuten gekocht, liefert Coffein unter reichlicher Salpetergasentwicklung eine dunkelgelbe Lösung, die gelinde zur Trockne verdunstet dunkelgelbe Masse hinterlässt und, mit einem Tropfen Ammoniak gelinde erwärmt, eine dem purpursauren Ammoniak gleiche Purpurfarbe liefert. Diese rothe Substanz löst sich in Wasser und Weingeist mit carmoisinrother Farbe, nicht in Aether. Kali zerstört die Farbe, ohne Indigblau hervorzubringen. Dieses Verhalten dient zur Erkennung des Coffeins. Die

gelbe Lösung gelinde zum Syrup verdunstet, liefert farblose, harte, lange Nadeln, die, durch Umkrystallisiren gereinigt, sich wenig mit Ammoniak färben. Bei einige Stunden fortgesetztem Kochen mit viel überschüssiger Salpetersäure bis ein Tropfen der Lösung beim Abdampfen keinen gelben, sondern weifsen Rückstand lässt, verschwinden auch diese Nadeln, Ammoniak bringt keine besondere Färbung mehr hervor, und beim Abdampfen zum Syrup und Erkälten erhält man Blätter von Nitrothein und eine Mutterlauge, die reichlich zerfliefsliche Ammoniaksalze enthält. STENHOUSE. Salpetersäure wirkt ähnlich wie feuchtes Chlor, je nach Concentration, Hitze und Dauer der Wirkung verschiedenartige Producte bildend. Die hierbei erzeugte Substanz, welche mit Ammoniak die Farbe des Murexids annimmt, entsteht auch durch Salpetersalzsäure, Chlor oder chlorsaures Kali und Salzsäure. ROCHLEDER. Salpetersäure erzeugt aus dem Coffein weder Pikrinsäure, PFAFF, noch Oxalsäure, MULDER.

10. Liefert beim Kochen mit *Mehrfach-Schwefelammonium* eine Lösung, welche mit salzsaurem Eisenoxyd eine vorübergehende Schwefelcyanreaction gibt. ROCHLEDER.

11. Entwickelt beim Kochen mit sehr concentrirter *Kalilauge* viel Methylamin. WIRZ. Nach früheren Angaben beim Kochen oder Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak.

12. Entwickelt mit Natronkalk bei 180° Ammoniak, bildet kohlensaures Natron und kohlensauren Kalk und viel Cyannatrium. Piperin, Morphin, Chinin, Cinchonin liefern hierbei kein Cyannatrium. ROCHLEDER. Entwickelt beim Erwärmen mit Kalk kein Ammoniak. MARTIUS.

Verbindungen. Mit *Wasser*. — a. *Coffeinhydrat*. — Das aus Wasser krystallisirte Coffein enthält Krystallwasser, PFAFF u. LIEBIG, JOBST, MARTIUS; nicht das aus Aether krystallisirte, MULDER. Auch aus Wasser erhält man kleine wasserfreie Nadeln, wenn man in die concentrirte wässrige Lösung aus Aether angeschossene Coffeinkrystalle legt, nachher setzen sich an andern Stellen auch gewässerte ab. MULDER.

			LIEBIG u. PFAFF.	MULDER.	MARTIUS.
$C^{16}N^4H^{10}O^4$	194	91,51	92,15	91,51	91,86
2 Aq.	18	8,49	7,85	8,49	8,14
$C^{16}N^4H^{10}O^4+2Aq.$	212	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Krystalle verlieren ihr Wasser bei 100°, PFAFF u. LIEBIG, MARTIUS; erst bei höherer Temperatur als 120° vollständig, MULDER, und werden dabei matt und leicht zerreiblich, PFAFF u. LIEBIG.

b. *Wässriges Coffein*. — Das Coffein löst sich wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser. 1 Theil Coffein bei 120° getrocknet, löst sich bei 12,5° in 98 Theilen Wasser, 1 Theil krystallisirtes Coffein in 93 Theilen. MULDER. Es löst sich in 35 bis 40 Theilen kaltem Wasser, OUDRY, in 48 Theilen von 21°, ZENNECK, in 50 Theilen, PFAFF, in 100 Theilen von 15°, GÜNTHER. Die wässrige Lösung des Coffeins wird nicht verändert durch Borsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Ammoniak, MULDER, reine und kohlensaure Alkalien, HERZOG, MULDER, Iodnatrium, MULDER, Barytwasser, Kalkwasser, PFAFF, MULDER, nicht durch chromsaures Kali, MULDER, Metallsalze, PFAFF, HERZOG, nicht durch Ein-

fach-, Nicholson, und Zweifach-Chlorzinn, neutrales und basisch essigsaures Bleioxyd, Anderthalb-Chloreisen, essigsaures, Mulder, und schwefelsaures Kupferoxyd, schwefelsaures Quecksilberoxydul, Nicholson, und Quecksilberchlorid, weingeistiges Platinchlorid, Blutlaugensalz, Mulder, und Brechweinstein, Pfaff. Sie fällt nicht die Leimlösung. Pfaff.

Mit Säuren. — Das Coffein ist mit starken Säuren zu sauer reagirenden Salzen verbindbar. Herzog. Die Salze, welche Giese, Pelletier u. Caventou und Oudry erhalten zu haben glaubten, scheinen reines Coffein gewesen zu sein.

Es löst sich schnell in Säuren (langsam in Oxal- und in Tartersäure, Mulder), die Lösungen reagiren sauer. — Sie werden durch Kali nicht gefällt. Jobst. Beim Abdampfen der Lösungen des Coffeins in säurehaltigem Wasser schiefst säurefreies Coffein an. Pelletier, Mulder.

Das Coffein löst sich schnell in wässriger Bor- und Phosphorsäure, beim Verdunsten wird säurefreies Coffein erhalten. Mulder.

Schwefelsaures Coffein. — Asbestartige Nadeln. Oudry. Das Coffein gibt mit Schwefelsäure ein saures und ein neutrales Salz, die sich leichter in Wasser als in Weingeist lösen. Günther. Verdünnte Schwefelsäure löst Coffein schnell, ein festes schwefelsaures Salz wird nicht erhalten. Mulder. Concentrirte Schwefelsäure löst Coffein ohne Zersetzung, bildet beim Verdunsten langsam in seidenglänzenden Nadeln krystallisirendes Salz, von saurem, bitterlichem Geschmack, schwerlöslich in Aether. Herzog.

Coffein krystallisirt aus der Lösung in verdünnter Ueberchlorsäure unverändert. Boedekker (*Ann. Pharm.* 71, 63).

Salzsaures Coffein. — Das Coffein löst sich leicht in Salzsäure. Günther.

a. *Normales* — Man löst Coffein in concentrirter Salzsäure (bei Wasser oder Weingeistzusatz krystallisirt viel Coffeinhydrat heraus), läfst die durch gelindes Abdampfen concentrirte Lösung krystallisiren und wäscht die erhaltenen Krystalle mit Aether. Herzog.

Schöne grofse Krystalle, Herzog, des 2- und 1-gliedrigen Systems, theils mit denen des Sphens, theils mit denen des Epidots zu vergleichen. Die Dimension der Hauptaxe bleibt zurück, die der zweiten Nebenaxe tritt hervor, um ihre Halbaxen sind die Flächen regelmässig vertheilt (aber 1- und 2-gliedrig? Gm.) u. : n. = 118½°. Schiefe Endflächen auf Seitenkanten = 116½°. Blasius. Die Krystalle verlieren an der Luft leicht etwas Salzsäure und verwittern, doch bleibt selbst nach 6stündigem Ueberleiten von trockner heifser Luft etwas Salzsäure zurück. Herzog.

			Herzog.
$C^{16}N^4H^{10}O^4$	194	84,21	86,02
HCl	36,4	15,79	13,98
$C^{16}N^4H^{10}O^4$,HCl	230,4	100,00	100,00

b. *Saures.* — 100 Theile wasserfreies Coffein nehmen beim Ueberleiten von trocknem Salzsäuregas 32,82 Theile auf. Leitet man hernach Luft über, so wird Salzsäure ausgetrieben. Das mit Salzsäuregas gesättigte Coffein liefert mit Wasser saure Lösung, aus der Coffein anschiefst. Mulder.

			Mulder.
$C^{16}N^4H^{10}O^4$	194	72,72	75,29
2HCl	72,8	27,28	24,71
$C^{16}N^4H^{10}O^4$,2HCl	266,8	100,00	100,00

Salpetersaures Coffein. — Coffein löst sich leicht in Salpetersäure (auch in concentrirter ohne Zersetzung, Herzog), die farblose Lösung liefert neutrales Salz von der Gestalt des Coffeins, Günther, krystallisirbares, sauer und bitter schmeckendes Salz, sehr schwer löslich in Aether. Herzog. Pfaff und Mulder konnten kein salpetersaures Coffein erhalten.

Das Coffein löst sich leichter in Ammoniak und in Kalilauge als in Wasser. Die Lösungen sind farblos. Pfaff.

Phosphormolybdänsäure in Salpetersäure gelöst gibt mit Coffeinlösungen hellgelben, voluminösen Niederschlag, der sich gegen Reagentien wie der mit Phosphormolybdänsäure in Coniinlösung erhaltene Niederschlag (VI, 526) verhält. Sonnenschein.

Mit *Anderthalb-Chloreisen* gekocht, gibt Coffein beim Erkalten rothbraunen Niederschlag, der sich vollständig in Wasser löst, wohl ein Doppelsalz. Nicholson.

Salpetersaures Silberoxyd mit Coffein. — 1. Man giefst überschüssiges salpetersaures Silberoxyd zu wässriger oder weingeistiger Coffeinlösung. Sind beide Lösungen concentrirt, so scheidet sich die Verbindung in weifsen, krystallischen Halbkugeln aus, die sich fest an das Gefäfs hängen. Nicholson. 2. Coffein mit salpetersaurem Silberoxyd in Wasser gelöst und verdunstet, bildet eine krystallische weifse Verbindung, die Coffein, Silberoxyd und Salpetersäure enthält und beim Erhitzen unter Entwicklung rother Dämpfe detonirt. Rochleder. Schwärzt sich nicht im trocknen Zustande am Lichte, aber färbt sich im feuchten violett. Zersetzt sich bei starkem Erhitzen unter Verflüchtigung von Coffein (? Gm.) und Zurücklassung von Silber. Löst sich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser oder in Weingeist. Nicholson.

			Nicholson.
16 C	96	26,37	26,45
5 N	70	19,23	
10 H	10	2,74	2,86
10 O	80	22,00	
Ag	108	20,66	29,79
$C^{16}N^4H^{10}O^4$,$AgONO^5$	364	100,00	

Chlorquecksilber-Coffein. — Man mischt wässrige oder weingeistige Coffeinlösung mit überschüssigem Sublimat. Das anfangs klare Gemisch erstarrt nach einigen Minuten zu einer aus kleinen weifsen Nadeln bestehenden Masse. Diese werden durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist gereinigt. Nicholson. Mit Salzsäure versetzte weingeistige Coffeinlösung gibt mit Sublimat dieselben Nadeln, die man bis zur Lösung erwärmt und nach dem Wiederanschiefsen mit Wasser, Weingeist und Aether wäscht. Hinterberger.

Dem Coffein ähnliche, doch kleinere Nadeln. NICHOLSON Lange seidenglänzende, theilweise sternförmig gruppirte Nadeln. HINTERBERGER. Lösen sich in Wasser, Salzsäure, Weingeist, Oxalsäure, mit welcher letzterer sie eine krystallische Verbindung einzugehen scheinen. Fast unlöslich in Aether. Lässt sich ohne Zersetzung bei 100° trocknen, sowie ohne Verlust. NICHOLSON.

			NICHOLSON.	HINTERBERGER.
				Bei 100°.
16 C	96	20,65	20,30	20,45
4 N	56	12,08		
10 H	10	2,15	2,32	2,14
4 O	32	6,88		
2 Hg	200	43,00	42,91	42,61
2 Cl	70,8	15,24		
$C^{16}N^4H^{10}O^4,2HgCl$	464,8	100,00		

Dreifachchlorgold-salzsaures Coffein. — Man fügt überschüssige Chlorgoldlösung zur Lösung von Coffein in Salzsäure. Bei concentrirten Lösungen erstarrt das Gemisch bald zur prächtigen, citronengelben Krystallmasse. Die Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen, aus Weingeist umkrystallisirt und im Wasserbade getrocknet.

Bildet aus Weingeist krystallisirt lange pomeranzengelbe Nadeln von sehr metallischem Geschmack. Verändert sich nach dem Trocknen nicht am Licht oder bei 100°. Die wässrige Lösung, einige Zeit im Sieden erhalten, setzt gelbe Flocken ab, die sich nicht in Wasser und Weingeist, aber in Salzsäure lösen. Wird die Lösung mehrere Stunden auf ungefähr 68° erhalten, so scheidet sich Gold in glänzenden Blättchen ab. NICHOLSON.

			NICHOLSON.
16 C	96	17,98	17,72
4 N	56	10,50	
11 H	11	2,06	2,11
4 O	32	6,01	
Au	196,66	36,85	37,02
4 Cl	142	26,60	
$C^{16}N^4H^{10}O^4,HCl,AuCl^3$	533,66	100,00	

Chlorplatin-salzsaures Coffein. — Weingeistiges Chlorplatin fällt wässrige Coffeinlösung nicht. MULDER. — Man fügt zu der heifsen Lösung des salzsauren Coffeins Chlorplatin, beim Erkalten entstehen körnige Krystalle, mit Weingeist oder Aether zu waschen. STENHOUSE, NICHOLSON. Kleine, aber sehr deutliche, pomeranzengelbe Krystalle; beständiger als salzsaures Coffein, STENHOUSE, die bei 100° keinen Gewichtsverlust erleiden und sich im Lichte nicht verändern. NICHOLSON. Chlorplatinsalzsaures Coffein mit Salpetersäure gekocht, löst sich unter Entwicklung rother Dämpfe, die Flüssigkeit läfst beim Erkalten neues Platindoppelsalz in glänzenden, sechsseitigen Säulen anschiefsen. ROCHLEDER.

Löst sich nur wenig in Wasser, Weingeist und Aether. Nicholson.

			Stenhouse.	Nicholson.
16 C	96	23,97	24,22	23,80
4 N	56	13,98		
11 H	11	2,74	2,89	2,86
4 O	32	8,02		
Pt	98,9	24,70	24,49	24,58
3 Cl	106,5	26,59		
$C^{16}N^4H^{10}O^4$,HCl,PtCl^2	400,4	100,00		

Rochleder fand 24,55 Proc. Platin.

Mit *Chlorpalladium* gibt das salzsaure Coffein einen schön braunen Niederschlag und aus dem Filtrat schiefsen gelbe Schuppen einer anderen Verbindung an, dem Iodblei nicht unähnlich. Nicholson.

Cyanquecksilber-Coffein. — Zuerst von Nicholson bemerkt. Man versetzt die heifse Lösung des Coffeins in 85 proc. Weingeist mit heifser wässriger Cyanquecksilberlösung. Das anfangs klare Gemisch scheidet beim Abkühlen reichlich farblose Nadeln ab. Diese, mit Wasser und Weingeist gewaschen, verändern sich nicht bei 100°. Säulen des 1- u. 2axigen Systems, deren Enden selten vollständig ausgebildet sind. $\bar{P}4 . \infty P . \infty \bar{P} \infty . a:b:c = 1:1,7?51:0,8381$ Schabus.. Löst sich sehr schwer in kaltem Wasser und Weingeist. Kohl u. Swoboda.

			Kohl u. Swoboda.
$C^{20}N^6H^{10}O^4$	246	55,16	
2Hg	200	44,84	45,11
$C^{16}N^4H^{10}O^4$,2HgCy	446	100,00	

Coffein löst sich in 20 Th. Weingeist bei 21°, Zenneck, in 25 Th. von 85 Proc. bei 20°, Günther. Das krystallisirte Coffein löst sich in 158 (?) Th. wasserfreiem Weingeist bei 12,5°, das bei 120° getrocknete in 97 Th. Mulder. Es löst sich nicht in absolutem Weingeist. Pfaff. Es löst sich leicht in heifsem Weingeist.

Es löst sich in Aether nicht, Pfaff, sehr wenig, Robiquet, Martius, Herzog, in 300 Th., Peligot. Das krystallisirte Coffein löst sich in 218 Th. Aether, das bei 120 getrocknete in 194 Th. (?) von 12,5°, Mulder; leicht in der Wärme. Jobst, Mulder.

Coffein löst sich leicht in Essigsäure, Pfaff, langsam in Oxalsäure und Weinsäure und krystallisirt aus letzteren Lösungen unverändert. Mulder. Es bildet mit Citronensäure nach Oudry, nicht nach Günther, in langen, dünnen, seidenartigen Nadeln krystallisirendes Salz.

Gerbsaures Coffein. — Wässriges Coffein gibt mit Galläpfelaufgufs nach Pfaff keinen, nach Martius und Herzog reichlichen weifsen Niederschlag, der sich in Weingeist löst. Mulder. Auch Theeaufgufs fällt Coffein-Lösung, concentrirter stark, verdünnter schwach, durch den Gerbstoff des Thees, desgleichen der reine Gerbstoff. Der Niederschlag löst sich beim Erhitzen der wässrigen Flüssigkeit. Mulder.

Zu wässriger Gerbsäure wird wässriges Coffein im Ueberschuss gefügt, der Niederschlag durch Weingeist im Filter gelöst, die Lö-

sung verdunstet. Hält 41,9 Proc. Coffein und 58,1 Proc. Gerbsäure. MULDER.

Coffein löst sich in flüchtigen, nicht in fetten Oelen, HERZOG, nicht in Terpenthinöl, PFAFF, aber sehr leicht in Rosmarinöl, GÜNTHER. Es lässt sich mit Campher zur wenig krystallischen Masse zusammenschmelzen. Die Lösung in Mandelöl wird beim Erkalten theils unvollkommen krystallisch, theils salbenartig. Wasser und Weingeist entziehen ihr das Coffein. MARTIUS.

Sauerstoffchlorstickstoffkern $C^{16}N^{4}ClH^{7}O^{4}$.

Chlorcoffein.

$C^{16}N^{4}ClH^{9}O^{4}=C^{16}N^{4}ClH^{7}O^{4},H^{2}$.

ROCHLEDER. *Wien. Acad. Ber.* 1856, 2,96. *J. pr. Ch.* 51, 403.

Bildung. (VI, 587.) Das durch unvollständige Einwirkung von Chlor auf in Wasser vertheiltes Coffein erhaltene Product wird durch 3- bis 4maliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt. Leichte voluminöse Masse. Krystallisirt aus Weingeist in Nadeln.

Zersetzung. Bildet bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors Chlorcyan, Methylamin und Amalinsäure. (Vergl. VI, 587.)

Cyanstickstoffkern $C^{16}CyN^{2}H^{13}$.

Cyanäthin.

$C^{16}N^{3}H^{15}=C^{16}CyN^{2}H^{13},H^{2}$.

FRANKLAND u. KOLBE. *Ann. Pharm.* 65, 282. *Chem. Soc.* 1, 60.
Cyanethine. Kyanäthin.

Bildung und Darstellung. Man tröpfelt Cyanäthyl nach und nach auf Kalium und erwärmt zuletzt ganz gelinde, so lange sich noch Gas ($C^{4}H^{6}$) entwickelt. Es bleibt eine gelbliche zähe Masse, aus welcher kaltes Wasser viel Cyankalium löst, während eine weifse Substanz zurückbleibt. Diese wird mit kaltem Wasser gewaschen und in kochendem Wasser gelöst, welches beim Erkalten perlglänzende Krystallblätter absetzt. So erhält man einige Procente von Cyanäthyl an Cyanäthin; bringt man das Kalium sogleich in viel Cyanäthyl, so erhält man kaum eine Spur. Weifs, geruchlos, geschmacklos. Schmilzt bei ungefähr 190°, fängt bei 208° zu sieden an, verdampft aber nur zum Theil unzersetzt. Reagirt in warmem Wasser gelöst schwach, aber deutlich alkalisch.

			FRANKLAND u. KOLBE. Bei 100 getr. Mittel.
18 C	108	65,45	65,60
3 N	42	25,45	25,50
15 H	15	9,10	9,25
$C^{18}N^{3}H^{15}$	165	100,00	100,35

Läfst sich ohne Zersetzung mit *Kalilauge* kochen, damit zur Trockne abgedampft und erhitzt, sublimirt es sich gröfstentheils unverändert ohne Schwärzung des Rückstandes.

Löst sich sehr wenig in kaltem *Wasser*, leichter in heifsem, daraus beim Erkalten krystallisirend. Löst sich leicht in allen *Säuren*. Das schwefelsaure und salzsaure Cyanäthin krystallisiren nicht und lösen sich leicht in Wasser.

Salpetersaures Cyanäthin. — Die Lösung des Cyanäthins in verdünnter Salpetersäure hinterläfst beim freiwilligen Verdunsten grofse farblose Säulen, die nach dem Umkrystallisiren völlig neutral sind.

			Frankland u. Kolbe. Bei 100° getr.
18 C	108	47,4	47,5
4 N	56	24,5	24,6
16 H	16	7,0	7,0
6 O	48	20,0	20,9
$C^{18}N^{3}H^{15},HO,NO^{5}$	228	100,0	100,0

Chlorplatin-salzsaures Cyanäthin. — Concentrirte Lösungen von salzsaurem Cyanäthin und Zweifachchlorplatin geben rothen, krystallischen Niederschlag, der aus Wasser beim langsamen Verdunsten in grofsen rubinrothen Octaedern anschiefst.

Bildet beim Kochen der weingeistigen Lösung Platinchlorür.

Löst sich schwer in Wasser, ziemlich leicht in Weingeist und Aetherweingeist.

			Frankland u. Kolbe.
18 C	108	29,1	29,1
3 N	42	11,4	
16 H	16	4,3	4,4
Pt	99	26,5	26,2
3 Cl	106,2	28,7	
$C^{18}NH^{15},HCl,PtCl^{2}$	371,2	100,0	

Essigsaures Cyanäthin. — Die Lösung des Cyanäthins in Essigsäure verliert beim Verdunsten im Vacuum Essigsäure und läfst basisches unlösliches Salz zurück.

Oxalsaures Cyanäthin. — Grofse Säulen, die beim freiwilligen Verdunsten der mit Oxalsäure gesättigten Basis anschiefsen.

Das *trichlormethyl-schwefligsaure Cyanäthin* krystallisirt.

Cyanäthin löst sich in Weingeist, fast nach allen Verhältnissen.

Stammkern $C^{16}H^{18}$.

Sauerstoffkern $C^{16}H^{12}O^{6}$.

Glucinsäure.

$$C^{16}H^{12}O^{12}=C^{16}H^{12}O^{6},O^{6}.$$

Peligot (1838). *Ann. chim. Phys.* 67, 154.
Mulder. *J. pr. Ch.* 21, 229.

Acide kalisaccharique.

Bildung. 1. Bei Einwirkung starker Basen, wie des Kalis, Natrons, Baryts, Strontians, Kalks, Bleioxyds auf Rohrzucker oder Trau-

benzucker in wässriger Lösung, langsam bei gewöhnlicher, schneller bei erhöhter Temperatur. Peligot. 2. Krystallisirter Harnzucker mit Bleioxyd auf 110° erhitzt, verliert 28 Proc. Wasser und geht in Glucinsäure über. Peligot. 3. Beim Kochen des Rohrzuckers mit Schwefelsäure und Wasser neben Ulmin- und Huminsubstanzen. Mulder.

Darstellung. 1. Man läfst eine Auflösung von Zuckerkalk so lange stehen, bis die alkalische Reaction vollständig verschwunden ist und Kohlensäure keine Fällung mehr erzeugt, fügt eine zur Fällung des Kalks genau ausreichende Menge Oxalsäure hinzu, filtrirt und verdunstet; oder man versetzt besser statt der Oxalsäure mit Bleiessig, wodurch reichlicher, weifser Niederschlag entsteht, der gewaschen, in Wasser vertheilt, mit Hydrothion zerlegt und vom Schwefelblei abfiltrirt, wässrige Glucinsäure liefert. Peligot.

2. Man mischt eine heifse und concentrirte Lösung von Baryt- oder Kalkhydrat mit bei 100° im Krystallwasser geschmolzenem Stärkezucker, wo sogleich heftige Reaction eintritt, Wärme frei wird und durch die Bildung grofser Mengen Wasserdampf ein Theil der Masse herausgeschleudert werden kann. (Bei Anwendung von Kali oder Natron tritt dieses Herausschleudern stets ein.) Die erhaltene Masse enthält vorzugsweise Glucinsäure, daneben eine braune Substanz (bei fortgesetztem Erwärmen würde die Glucinsäure in diese umgewandelt werden), welche durch vorsichtiges Zusetzen von kleinen Mengen Bleiessig ausgefällt werden kann. Peligot.

3. Man neutralisirt die durch langes Kochen von Rohrzucker mit Schwefelsäure und Wasser erhaltene braunrothe Flüssigkeit nach dem Abscheiden der Humussubstanzen mit Kreide, verdunstet den Syrup mit überschüssiger Kreide, nimmt den Rückstand in wenig Wasser auf, filtrirt und verdunstet das braune Filtrat zum Syrup, wobei es wieder sauer wird. (Durch nochmaliges Sättigen wird nur ein Theil der freien Säure entfernt.) Dieser Syrup enthält aufser wenig schwefelsaurem Kalk Schleimzucker, apoglucinsauren und glucinsauren Kalk; er wird mit Weingeist versetzt, von den reichlich niederfallenden, graubraunen Flocken von apoglucinsaurem Kalk abfiltrirt und das jetzt schwächer gefärbte Filtrat mit Thierkohle behandelt, die noch Apoglucinsäure aufnimmt. Das entfärbte Filtrat gibt im Vacuum verdunstet fast farblosen Syrup, aus dem nach einigen Tagen Nadeln von zweifach-glucinsaurem Kalk anschiefsen. Der übrig bleibende Syrup wird mit kleinen Mengen Kalkbrei, so lange er noch klar bleibt (wodurch die saure Reaction fast ganz verschwindet) und dann mit Weingeist versetzt, wodurch weifse Flocken von einfach glucinsaurem Kalk fallen, welche man an kohlensäurefreier Luft mit Weingeist wäscht (Kohlensäure würde kohlensauren Kalk und freie Glucinsäure bilden, die mit dem Weingeist durchs Filter geht), und nach dem Auspressen im Vacuum bei 100° mit Chlorcalcium trocknet. Das weingeistige Waschwasser enthält durch etwas überschüssige Glucinsäure gelösten glucinsauren Kalk und Schleimzucker; es setzt beim Stehen an der Luft kohlensauren Kalk ab und gibt Krystalle von 2fachglucinsaurem Kalk. Die rückbleibende stark saure Flüssigkeit wiederum mit Kalk gesättigt und mit Weingeist gefällt, liefert nochmals glucinsauren Kalk u. s. w., bis aller Schleimzucker umgewandelt ist.

Der glucinsaure Kalk wird in Wasser gelöst, mit Bleiessig gefällt, der weifse Niederschlag gewaschen, mit Hydrothion zerlegt, filtrirt und das Filtrat im Vacuum verdunstet, wo Glucinsäure bleibt. MULDER.

Eigenschaften. Nach dem Trocknen im Vacuum unkrystallisirbare, der Gerbsäure ähnliche, *höchst hygroskopische* Masse. PELIGOT. Feste Masse, die *an der Luft keine Feuchtigkeit anzieht.* MULDER. Schon nach dem Abdampfen zum Syrup wird sie an der Luft hart. MULDER. Schmeckt und reagirt stark sauer.

Zersetzungen. 1. Geht mit *Bierhefe* versetzt nicht in Gährung über. PELIGOT. 2. Wird über 100° *erhitzt* zersetzt, verliert viel Wasser und bräunt sich. PELIGOT. Wird durch *Kochen* ihrer wässrigen Lösung an der Luft oder mit verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure, oder beim Abdampfen ihres Kalksalzes an der Luft braun unter Bildung von Apoglucinsäure. 4. Wird durch Kochen mit mässig concentrirter *Schwefelsäure* ganz in Humin verwandelt. MULDER.

Löst sich leicht in Wasser, MULDER; nach allen Verhältnissen. PELIGOT.

Bildet mit Basen neutrale Salze, welche alle mit Ausnahme des Bleioxydsalzes in Wasser löslich sind. PELIGOT. Bildet zwei Reihen von Salzen, halbsaure (neutrale) und einfachsaure (saure). MULDER.

Glucinsaurer Kalk. — a. *Halb.* — Stellt im reinen Zustande gelbweifse Gallerte dar. Das bei 100° im Vacuum getrocknete Salz ist luftbeständig, durch etwas Apoglucinsäure bernsteingelb. Läfst sich pulvern. Riecht beim Verbrennen nach Papier. Zerfällt in Berührung mit Kohlensäure in kohlensauren Kalk und zweifachsaures Salz; die Gallerte der Luft dargeboten, wird daher zu einem harten Gemenge von kohlensaurem Kalk und zweifach-glucinsaurem Kalk. Löst sich leicht in Wasser, wenig in Weingeist. MULDER.

			MULDER. Bei 100° im Vac. getrock.
16 C	96	38,24	37,97
11 H	11	4,38	4,46
11 O	88	35,06	34,48
2 CaO	56	22,32	23,09
$C^{16}Ca^{2}H^{10}O^{12}+Aq$	251	100,00	100,00

(Ist nach GERHARDT vielleicht $C^{24}Ca^{3}H^{15}O^{18}+Aq$. Rechnung 38,81 C, 4,03 H, 22,58 CaO. *Traité* 2, 563.)

b. *Einfach.* — Kohlensaurer Kalk gibt mit der Glucinsäure nicht das neutrale Salz, sondern das saure. Löst sich leicht in Weingeist. Die concentrirte wässrige Lösung bildet einen klebrigen Syrup, der dann in Nadeln krystallisirt. MULDER.

Glucinsaures Bleioxyd. — *Halb.* — Man fällt glucinsaure Salze mit Bleiessig. Weifser Niederschlag.

			Peligot.
16 C	96	14,97	14,35
10 H	10	1,56	1,97
10 O	80	12,47	13,43
4 PbO	455,2	70,99	70,25
$C^{16}Pb^2H^{10}O^{12},2PbO$	641,2	100,00	100,00

Ist nach Gerhardt vielleicht $C^{24}Pb^3H^{15}O^{18}$, 3PbO+Aq. Rechnung=15,0 C; 1,7 H; 70,0 PbO.

Der halb glucinsaure Kalk fällt salpetersaures Quecksilberoxydul und salpetersaures Silberoxyd. Er fällt nicht salpetersauren Baryt, salzsaures Eisenoxyd und essigsaures Kupferoxyd. Mulder.

Die Glucinsäure löst sich leicht in Weingeist. Mulder.

Sauerstoffkern $C^{16}H^{10}O^8$.

Gallerte aus Fichtennadeln.

$C^{16}H^{10}O^{10}=C^{16}H^{10}O^8,O^2$.

Kawalier. *Wien. Acad.-Ber.* 11, 344; *Ann. Pharm.* 88, 370.

Vorkommen. In den Nadeln und in der Borke der Pinus sylvestris.

Durch Auskochen der mit Weingeist erschöpften Fichtennadeln mit schwach alkalischem Wasser wird schmutzig-grünbrauner Absud erhalten, aus dem Salzsäure rothbraune, gallertartige Flocken fällt. Diese werden durch Auskochen mit Weingeist vom Harz befreit, in kalihaltendem Wasser gelöst, nach dem Verjagen des Weingeists mit Salzsäure gefällt, mit Weingeist gewaschen und bei 100° getrocknet. — Die mit Weingeist erschöpfte Fichtenborke gibt, mit alkalischem Wasser gekocht, dunkelrothen Absud und, dieser mit Salzsäure gefällt, rothbraune Flocken, die mit Wasser, dann mit weingeistigem Aether und mit kochendem Weingeist gewaschen, in sehr verdünntem wässrigen Kali gelöst, mit Salzsäure gefällt, mit Weingeist gewaschen und bei 100° getrocknet werden.

Röthlich braunes Pulver. Nur in alkalischen Flüssigkeiten löslich.

			Kawalier.	
			Aus Nadeln.	Aus Borke.
16 C	96	51,61	51,00	51,18
10 H	10	5,37	5,46	5,39
10 O	80	43,02	43,54	43,43
$C^{16}H^{10}O^{10}$	186	100,00	100,00	100,00

Bei den Analysen ist etwas Asche in Abzug gebracht worden.

Anhang.

Gallerte aus Fichtenrinde und *Thuja occidentalis.*

$C^{16}H^{12}O^{14}$ oder $C^{16}H^{10}O^{12}$.

Kawalier. *Ann. Pharm.* 88, 374. — *J. pr. Ch.* 64, 18.

Vorkommen. 1. In der Rinde von *Pinus silvestris.* 2. In den grünen Theilen von *Thuja occidentalis.*

Darstellung. Wird wie die Gallerte aus Fichtennadeln dargestellt. (Vergl. VI, 597)

			Kawalier. Aus Thuja Bei 100°.				Kawalier. Aus Pinus Bei 100°.
16 C	96	43,64	43,31	16 C	96	47,52	47,39
12 H	12	5,45	5,48	10 H	10	4,95	5,09
14 O	112	50,91	51,21	12 O	96	47,53	47,52
$C^{16}H^{12}O^{14}$	220	100,00	100,00	$C^{16}H^{10}O^{12}$	202	100,00	100,00

Enthielt noch Asche, aus *Thuja* dargestellt, 5,44 Proc. betragend.

Gibt, aus *Pinus* dargestellt, in ammoniakalischer Lösung mit Chlorbarium flockigen Niederschlag, der bei 100° getrocknet 31,93 Proc. C, 3,97 H und 26,49 BaO enthält, also $C^{16}H^{12}O^{14}$,BaO ist (Rechnung = 32,37 C, 4,04 H, 25,81 BaO).

Nachtrag zu Anisen.

Anissäureanhydrid.

$$C^{32}H^{14}O^{10} = C^{16}H^{7}O^{5},C^{16}H^{7}O^{5}.$$

Pisani. *Compt. rend.* 44, 837. *J. pr. Ch.* 71, 189.

Acide anisique anhydre.

Bildung und Darstellung. Man erhitzt 6 Atom getrocknetes und gepulvertes anissaures Natron mit einem Kolben mit 1 Atom Chlorphosphorsäure, behandelt die Masse nach beendigter Einwirkung mit kaltem Wasser, filtrirt, wäscht das auf dem Filter bleibende Anhydrid, presst es zwischen Fliefspapier und lässt aus Aether krystallisiren.

Eigenschaften. Concentrisch vereinigte, seidenglänzende Nadeln, die gegen 99° schmelzen und in höherer Temperatur destilliren.

			Pisani.
16 C	96	67,13	66,95
7 H	7	4,89	5,17
5 O	40	27,98	28,88
$C^{16}H^{7}O^{5}$	143	100,00	100,00

Gibt mit kochendem Wasser, darin schmelzend, nach längerer Zeit Anissäure, mit Kali und Ammoniak in der Wärme anissaure Salze.

Löst sich nicht in Wasser, Kali und Ammoniak. Löst sich leicht in Weingeist und Aether, besonders warmem, am leichtesten in einem Gemisch beider.

Anisursäure.

$$C^{20}H^{11}NO^{8} = C^{20}AdH^{9}O^{8}.$$

Cahours. *Compt. rend.* 44, 570; *Pharm. Centralbl.* 57, 466.

Acide anisurique.

Bildung. Man lässt Chloranisyl auf Leimsüfs-Silberoxyd einwirken.

Krystallisirt gut.

Zerfällt beim Erhitzen mit Säuren in Leimsüfs und Anissäure.

Bildet krystallisirbare Salze.

Anisosalicyl.

$$C^{30}H^{12}O^{8} = C^{14}H^{5}O^{3},C^{16}H^{7}O^{5}.$$

CAHOURS. *Compt. rend.* 44, 1254; *Pharm. Centralbl.* 57, 585.

Entsteht durch Einwirkung von Chloranisyl auf salicylige Säure in der Wärme, unter Entwicklung von Salzsäuregas.

Neutral. Gleicht vollständig dem Acetosalicyl.

Nachtrag zu Bd. VI, 191.

Acetosalicyl.

$$C^{18}H^{8}O^{6} = C^{4}H^{3}O^{3},C^{14}H^{5}O^{3}.$$

CAHOURS. *Compt. rend.* 44, 1253; *Pharm. Centralbl.* 57, 585.

Bildung und Darstellung. Salicylige Säure wird vom Chloracetyl beim Erwärmen lebhaft unter Entwicklung von Salzsäure angegriffen, eine sehr schön krystallisirende Substanz bildend.

Eigenschaften. Vollkommen neutrale Nadeln. Destillirbar.

			CAHOURS. a.	CAHOURS. b.
18 C	108	65,85	65,82	66,05
8 H	8	4,78	4,85	4,82
6 O	48	29,37	29,33	29,13
$C^{18}H^{8}O^{6}$	164	100,00	100,00	100,00

b war vorher bei Rothgluth über wasserfreiem Baryt destillirt.

Isomer mit Coumarsäure und Benzoe-Essigsäureanhydrid.

Zersetzungen. 1. Wird durch wässriges Ammoniak, durch wässriges, weingeistiges und festes Kalihydrat, auch durch wasserfreien Baryt bei dunkler Rothgluth nicht verändert. 2. Wird durch Brom, Chlor oder rauchende Salpetersäure heftig angegriffen, gut krystallisirende Substitutionsproducte bildend.

Verbindungen. Das Acetosalicyl löst sich nicht in Wasser. Es löst sich kaum in kaltem, mehr in kochendem Weingeist, beim Erkalten in schönen Nadeln krystallisirend.

Nach SCHÜLER (*J. pr. Chem.* 72, 258) wirkt *reines* Chloracetyl in der Kälte nicht auf salicylige Säure und bildet in der Wärme eine braune schmierige Masse, die kein Acetosalicyl liefert. Dagegen erwärmt sich Chloracetyl, welches Dreifachchlorphosphor hält, mit salicyliger Säure, Salzsäure und beim Erkalten krystallisirendes Product von den Eigenschaften des Acetosalicyls CAHOURS' bildend, welches jedoch im Mittel 73,33 Proc. C u. 4,67 H hielt, wesshalb SCHÜLER ihm die Formel $C^{36}H^{14}O^{8}$ beilegt (Rechn. 73,47 Proc. C u. 4,76 H). Derselbe Körper entsteht langsamer durch Zusatz phosphoriger Säure zu mit Chloracetyl gemengter salicyliger Säure, beim Verdunsten der Mischung sich in bald krystallisch erstarrenden Oeltropfen ausscheidend, und wird durch Waschen mit Wasser und wiederholtes Krystallisiren aus Weingeist rein erhalten.

Blendend weifse, oft zolllange Säulen, die bei 130° schmelzen, beim Erkalten krystallisch erstarren. Verlieren bei 110° kaum an Gewicht.

Scheint bei stärkerem Erhitzen nicht zersetzt zu werden. Wird durch *Kali*, *Natron* und *Ammoniak*, durch verdünnte *Säuren*, durch *Bleisuperoxyd* und durch *Dreifachchlorphosphor* nicht verändert. *Vitriolöl* löst die Krystalle, den Geruch nach salicyliger Säure entwickelnd, die nach dem Sättigen mit Kreide oder kohlensaurem Baryt filtrirte Lösung färbt Anderthalb-Chloreisen violett. *Chlorzink* wirkt beim Kochen wie Vitriolöl. *Concentrirte Salpetersäure* bildet Pikrinsäure, *Chromsäure* bildet salicylige Säure. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure und chlorsaurem Kali wird allmählig gelbes, nach Chlorchinon riechendes Harz gebildet, das sich aus der Lösung in kochendem Weingeist in blassgelben Warzen absetzt. Diese sind nicht Chloranil, sie werden durch schweflige Säure, Ammoniak und Kali nicht verändert und schmelzen beim Erhitzen zu Oeltropfen.

Löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, reichlich in siedendem Weingeist. Löst sich in weingeistigem Kali, durch Wasser fällbar. Löst sich reichlich in Aether. SCHÜLER.

Verbindungen, 18 At. Kohlenstoff haltend.

Stammkern $C^{18}H^6$.

Stickstoffkern $C^{18}NH^5$.

Chinolin.

$$C^{18}NH^7 = C^{18}NH^5,H^2.$$

RUNGE (1834). *Pogg.* 31, 68.
GERHARDT. *Ann. Pharm.* 42, 310. — 44, 279; *J. pr. Chem.* 28, 76; *N. Ann. Chim. Phys.* 7, 252. — *Rev. scient.* 10, 186; *Compt. chim.* 1845, 30.
A. W. HOFMANN. *Ann. Pharm.* 47, 31; *N. Ann. Chim. Phys.* 9, 129; — *Ann. Pharm.* 53, 427; — 74, 15.
BROMEIS. *Ann. Pharm.* 52, 130.
LAURENT. *N. Ann Chim. Phys.* 19, 367.
GR. WILLIAMS. *Chem. Gaz.* 1855, 301 u. 325; *J. pr. Chem.* 66, 334; *N. Ann. Chim. Phys.* 45, 488. — *Chem. Gaz.* 1856, 261 u. 281; *J. pr. Chem.* 69, 355.
v. BABO. *J. pr. Chem.* 72, 73.

Leucol, RUNGE. *Quinoleïne*, GERHARDT.

Von RUNGE 1834 im Steinkohlentheer entdeckt, von GERHARDT (1842) durch Destillation von Chinin oder Cinchonin mit Kalihydrat erhalten. Das Leucol RUNGE's wurde bei ausführlicher Untersuchung von HOFMANN als identisch mit GERHARDT's Chinolin erkannt. Die zuerst von LAURENT bemerkte Gemengtheit des aus Cinchonin erhaltenen Chinolins wurde von GR. WILLIAMS für dieses und das aus Steinkohlentheeröl dargestellte bewiesen, daher wohl alle Angaben, mit Ausnahme der von GR. WILLIAMS, für unreines Chinolin gelten.

Bildung. 1. Bei der trocknen Destillation der Steinkohlen sich dem Steinkohlentheer beimischend. RUNGE. 2. Beim Destilliren des Chinins, Cinchonins und Strychnins mit Kalihydrat. GERHARDT. 3. Bei der Elektrolyse des salpetersauren Cinchonins. v. BABO. Die dem

Zinkpol ausgesetzt gewesene Flüssigkeit ist tief rothbraun und enthält viel Harz ausgeschieden. Von diesem getrennt und mit Kali versetzt, gibt sie bei gelindem Erwärmen zusammenballenden Niederschlag, Ammoniakgeruch, dann bei stärkerem Erhitzen Chinolingeruch, und nach dem Abgiefsen vom Niederschlage beim Destilliren alkalisches trübes Destillat mit Oeltropfen, die durch Geruch und Schwefelvinester (VI, 604) als Chinolin zu erkennen sind. v. Babo.
4. Beim Destilliren des Thialdins mit Kalkhydrat, am Geruch und an der Bildung des Platindoppelsalzes kenntlich. Wöhler und Liebig (*Ann. Pharm.* 61, 5). 5. Beim trocknen Destilliren von Trigensäure oder trigensaurem Silberoxyd geht Chinolin über, das scharf schmeckt, stark alkalisch reagirt und nach dem Umdestilliren mit Kalilauge auf dem Uebergegangenen in farblosen Oeltropfen schwimmt, die, in Salzsäure gelöst, mit Zweifach-Chlorplatin krystallisches Doppelsalz bilden. Liebig und Wöhler (*Ann. Pharm.* 59, 289). 6. Chromsaures Pelosin zerlegt sich etwas über 100°, entwickelt Chinolin, Carbolsäure und lässt Chromoxyd und etwas Kohle. Bödeker (*Ann. Pharm.* 69, 59). 7. Berberin liefert beim Destilliren mit Kalkmilch oder Bleioxydhydrat Chinolin, am Geruch und am Verhalten des schwach salzsauren Destillats gegen Chlorquecksilber kenntlich. Bödeker (*Ann. Pharm.* 69, 43).

Darstellung. 1. *Aus Chinin oder Cinchonin.* — a. Man erhitzt 1 Th. Chinin mit 4 Th. Kalihydrat und 1 Th. Wasser zum Sieden, wo sich das Chinin bräunt, Wasserstoffgas entwickelt, sich aufbläht, und Wasser mit Ammoniak und schwach gefärbtem Chinolin übergehen lässt, das man durch 24stündiges Aussetzen an die Luft vom beigemengten Ammoniak befreit. Gerhardt. b. Man destillirt 1 Th. Cinchonin mit 3 Th. Kalihydrat und $^1/_4$ Th. Wasser, wo anfangs viel Wasser fortgeht, dann der Rückstand aufschäumt, viel Wasserstoffgas entwickelt, sich purpurroth färbt und Chinolin mit Wasser übergehen lässt. Man giefst öfters einige Tropfen Wasser nach (da sonst die Retorte zerfressen würde, Ammoniak und braune verbrannte Masse entstände) und rectificirt das etwas Ammoniak haltende Destillat. Dieses wird beim Erwärmen trübe, lässt Wasser und mit diesem alles Ammoniak übergehen, klärt sich dann und liefert nun zuerst wasserhaltiges, dann farbloses, wasserfreies Chinolin. Bromeis. Oder man trägt gepulvertes Cinchonin allmählig in Kalihydrat, das in einer tubulirten Retorte zum Schmelzen erhitzt wurde, und erhitzt noch mehr, bis das Cinchonin braun wird und stechende Dämpfe entwickelt. Gerhardt.

Sämmtliches nach 1. erhaltene Chinolin ist nach Gr. Williams ein Gemenge mehrerer Basen, daher Er das durch allmählige Destillation von Cinchonin mit Kalihydrat erhaltene rohe Chinolin mit Säure übersättigt und mehrere Tage kocht, wo Pyrrhol fortgeht. Das wieder abgeschiedene trockne Chinolin beginnt bei 149° zu sieden, lässt aber erst bei 183° erhebliche Mengen übergehen, daher Er dasselbe durch (200mal) wiederholte gebrochene Destillation in mehrere Antheile zerlegt, deren niedrigster zwischen 154—160° siedet und deren höchster, das Meiste betragend, bei 271° übergeht. Von diesen Antheilen enthalten der unter 165° übergehende Lutidin nebst wenig Pyridin und Picolin, der zwischen 177 und 182° übergehende

wenig Collidin, wovon sich auch in den bis 199° übergehenden Producten findet, und die über 199°, besonders die zwischen 216 bis 243° übergehenden Chinolin und Lepidin, welches letztere sich in dem über 270° Siedenden vorzugsweise findet. Zur völligen Reindarstellung des Chinolins (und der übrigen Basen) verwandelt Er die einzelnen Destillatsantheile in Platindoppelsalze und bewerkstelligt durch fractionirte Krystallisation derselben die Scheidung der Basen.

2. *Aus Steinkohlentheeröl.* — Vergl. V, 705, b. a. Man destillirt das nach V, 704, 3, a erhaltene ölige Gemenge von Anilin und Chinolin (Leucol), bis ein übergehender Tropfen sich nicht mehr mit wässrigem Chlorkalk bläut, wo alles Anilin mit etwas Chinolin gemengt übergeht und Chinolin zurückbleibt, welches man bei gewechselter Vorlage abdestillirt, zur Entwässerung einige Tage mit gleichviel Kalihydrat zusammenstellt und im Wasserstoffgasstrom 2mal rectificirt. Hofmann. b. Man verwandelt das Gemisch von Anilin nnd Chinolin nach V, 705, β in oxalsaure Salze, versetzt die vom angeschossenen oxalsauren Anilin abgegossene Mutterlauge mit Kali und destillirt, indem man die Vorlage wechselt, wenn das Uebergehende Chlorkalk nicht mehr bläut, und das dann übergehende Chinolin für sich auffängt. Hofmann.

Da auch im Steinkohlentheeröl sich aufser Chinolin die homologen Basen Lepidin und Kryptidin, so wie viele andere finden, so behandelt Gr. Williams 50 Gallonen Oel von sehr hohem Siedepunct und gröfserem spec. Gew. als Wasser mit Schwefelsäure, destillirt die saure Flüssigkeit mit Kalk und nimmt vom Uebergegangenen den zu Boden gefallenen Theil zur weitern Verarbeitung. Er zerstört die beigemengten Basen der Anilinreihe mit salpetrigsaurem Kali und Salzsäure, giefst die saure Flüssigkeit vom niedergefallenen, Phänylhydrat haltenden Oel ab, entfernt nicht basische Beimengungen durch Einleiten von Wasserdampf, filtrirt das Rückbleibende durch Kohle und scheidet durch Kalihydrat die Basen ab. Diese von der wässrigen Lösung getrennt, über Stücken Kalihydrat getrocknet, geben nach mehr als 100 gebrochenen Destillationen zwischen 177° und 274° siedende Antheile, aus denen man das Chinolin wie aus den nach 1. erhaltenen Basen scheidet.

Eigenschaften. Wasserhelles, dünnflüssiges Oel, Runge, bei 20° sich weder verdickend noch gefrierend. Hofmann, Bromeis. Spec. Gew. 1,081 bei 10°, Hofmann, 1,084 bei 16° Bromeis. Sehr stark das Licht brechend, wie Schwefelkohlenstoff, Brechungskoefficient = 1,645, Hofmann. Leitet den elektrischen Strom noch schlechter als Anilin. Hofmann. Siedet stetig bei ungefähr 238°, Gr. Williams, unter geringer Zersetzung bei 239°, Hofmann, und verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur, daher der durch Chinolin auf Papier erzeugte Fettfleck bald verschwindet. Bromeis. Dampfdichte des zwischen 238—243° übergegangenen Chinolins = 4,519. Gr. Williams. Riecht durchdringend, an Phosphor und Blausäure erinnernd, Runge; den Ignatiusbohnen ähnlich, Gerhardt, an Bittermandelöl, Hofmann, entfernt an Blausäure erinnerd. Bromeis. Schmeckt scharf und sehr bitter, Gerhardt; brennender als Anilin, Hofmann. Scheint nicht

giftig zu sein. GERHARDT. Die wässrige Lösung tödtet Blutegel. 0,5 Gr. mit Wasser im Magen eines Kaninchens macht convulsivisches Zurückwerfen des Kopfes, mehrere Stunden anhaltende Prostration der Kräfte, keine Erweiterung der Pupille, dann Besserung. Bewirkt ins Auge gestrichen Contraction der Pupille. HOFMANN. Reagirt alkalisch auf Lackmus und Curcuma, GERHARDT, BROMEIS; nur auf Dahlienpapier, HOFMANN. Färbt weder wässrigen Chlorkalk, noch Fichtenholz. RUNGE.

			HOFMANN. Mittel. Aus Steinkohle.	BROMEIS. Mittel. Aus Cinchonin.
18 C	108	83,72	82,36	82,76
N	14	10,85	11,27	
7 H	7	5,43	6,30	6,00
$C^{18}NH^7$	129	100,00	99,93	

	Maass.	Dampfdichte.
C-Dampf	18	7,4880
N-Gas	1	0,9706
H-Gas	7	0,4851
Chinolin-Dampf	2	6,9437
	1	4,4719

Früher wurden die Formeln $C^{18}NH^8$ von HOFMANN, $C^{16}NH^{11}O$ von GERHARDT, $C^{18}NH^8$ von BROMEIS und endlich die beiden $C^{18}NH^7$, welche LAURENT schon früher gab, und $C^{20}NH^9$ von GERHARDT (*Traité* 4, 149) aufgestellt. Auch nach WILLIAMS hat das Chinolin von HOFMANN und BROMEIS Lepidin ($C^{20}NH^9$) enthalten.

Zersetzungen. 1. Chinolin *verbrennt* beim Anzünden mit leuchtender, rufsender Flamme. HOFMANN. 2. Es verharzt sich an der *Luft*. HOFMANN. 3. Es verändert sich beträchtlich beim *Destilliren* für sich, GERHARDT, läfst geringen, gelben Rückstand. HOFMANN. Die von GERHARDT beobachtete Veränderung beruht nach BROMEIS nur auf Wasserausscheidung. Auch konnte Gr. WILLIAMS die Dampfdichte bestimmen, was HOFMANN, wohl wegen Verunreinigung seines Chinolins, mifslang. (Vergl. oben.)

4. *Chlorgas* verwandelt Chinolin augenblicklich unter heftiger Wärme- und Salzsäure-Entwicklung in schwarzes Harz. HOFMANN. Chinolin in ein Chlorgas enthaltendes Gefäfs getropft, bildet gelbes Oel, das durch Wasser zersetzt wird und weifse unlösliche Substanz hinterläfst. GR. WILLIAMS.

5. *Brom* bildet mit Chinolin und wässrigen Chinolinsalzen ähnliches Harz wie Chlor, das sich nicht in Wasser, aber in Weingeist und Aether löst und amorph wieder abscheidet. HOFMANN.

6. Beim Behandeln des wässrigen Chinolins mit einer Mischung von *Salzsäure* und *chlorsaurem Kali* bedeckt sich die Flüssigkeit schnell mit einer Schicht orangerothen Oels, das beim Erkalten zur zähen, nicht im Wasser, aber in erwärmtem Weingeist leicht löslichen Masse erstarrt, die beim Erkalten amorph niederfällt und mit Salpetersäure keine Pikrinsäure bildet. HOFMANN.

7. Durch *rauchende Salpetersäure* wird Chinolin langsam angegriffen (so dafs nach 5maligem Zurückgiefsen der abdestillirten Säure Kali noch das meiste Chinolin unverändert abscheidet), endlich bei grossem Ueberschuss in braune, bittere, warm fadenziehende, nach dem Erkalten spröde Harzmasse verwandelt, die sich leicht in Kali löst, aber keine Pikrinsäure ist. HOFMANN. Erstarrt mit rauchender Salpetersäure unter heftiger Einwirkung zur prächtigen Krystallmasse, ohne Zersetzungsproducte zu bilden. GR. WILLIAMS.

8. Chinolin entzündet sich in Berührung mit trockner *Chromsäure* augenblicklich. Es wird durch wässrige Chromsäure verharzt. HOFMANN. (Vergl. VI, 606)

9. *Uebermangansaures Kali* zerlegt Chinolin in Oxalsäure und Ammoniak. HOFMANN.

10. *Kalium* löst sich in Chinolin unter Wasserstoffentwicklung, ohne Färbung zu erzeugen. Beim Schmelzen von Kalium in Chinolindampf entsteht Cyankalium. Leitet man Chinolindämpfe über verkohlten Weinstein, so geht das meiste unzersetzt über unter Bildung von wenig Cyankalium. HOFMANN.

11. Beim Ueberleiten über glühenden *Aetzkalk*, HOFMANN, und über glühendes *Kalk-Natronhydrat*, BROMEIS, wird Chinolin nicht oder nur sehr unvollständig zersetzt.

12. Mit *Iodformafer* im verschlossenen Rohr 10 Minuten lang auf 100° erhitzt, wird Chinolin in Krystalle von Hydriod-Formechinolin verwandelt. — Ebenso wird es von *Jodvinafer* in Hydriod-Vinechinolin, von *Iodmylafer* in Hydriod-Mylechinolin verwandelt. WILLIAMS.

13. Chinolin erwärmt sich beim Zusammenbringen mit *Schwefelformester* (entwickelt zuweilen Holzäther- und Holzgeistdampf), und bildet, nachdem die völlige Vereinigung durch Erwärmen unterstützt ist, in Wasser lösliche Flüssigkeit, die, wenn überschüssiger Schwefelformester angewendet war, einzelne Krystalle absetzt. Die Flüssigkeit wird durch Kali oder Baryt getrübt, scheidet rothe, dann grün und endlich violett werdende Oeltropfen ab, die beim Erwärmen unter Auftreten condensirbarer, sehr scharf und heftig riechender Dämpfe in schön violettes Harz = Methyl-Irisin übergehen. Dabei entsteht noch ein braunes Harz und methylschwefelsaures Salz. Ebenso bildet Chinolin, mit *Schwefelvinester* zum Kochen erhitzt, farblose Flüssigkeit, die beim Kochen mit starker Kalilauge violettes, in Aether unlösliches Harz = Aethyl-Irisin und braunes in Aether lösliches Harz abscheidet, während weinschwefelsaures Salz gelöst bleibt und scharfes, neutrales, im Wasser untersinkendes Oel übergeht, das, wenn es sogleich mit Platinchlorid versetzt wird, schöne Nadeln liefert, aber sich bald verändert. v. BABO.

14. *Chloracetyl* wirkt heftig auf Chinolin und bildet krystallische, sehr zerfliefsliche Masse. WILLIAMS.

15. Mit *Anilocyansäure* zusammengebracht erstarrt Chinolin zur Krystallmasse von Carbanilid-Carbchinolin. HOFMANN.

Verbindungen. *Mit Wasser.* — a. *Einfach gewässertes Chinolin.* — Man erhitzt bei 0° mit Wasser gesättigtes Chinolin auf 100°,

wo Wasser und wenig Chinolin entweicht und das Chinolin vollkommen klar wird. Bromeis.

			Bromeis. Mittel
18 C	108	78,26	78,02
N	14	10,14	
8 H	8	5,80	6,48
O	8	5,80	
$C^{18}NH^7,+Aq$	138	100,00	

Bleibt beim Erkälten auf — 20° dünnflüssig und klar. Bromeis. Zerfällt beim Destilliren in Wasser und wasserfreies Chinolin.

b. *Dreifach-gewässertes Chinolin.* Chinolin bildet beim Schütteln mit kaltem Wasser von 0° klares, mit Wasser gesättigtes Oel, das sich bei 15° unter Ausscheiden von Wasser trübt. Bromeis.

			Bromeis. Mittel.
18 C	108	69,23	69,77
N	14	8,97	
10 H	10	6,42	7,08
4 O	24	15,38	
$C^{18}NH^7,+3Aq$	156	100,00	

Vergl. auch Laurent (*N. Ann. Chim. Phys.* 19, 367) und Gerhardt (*Traité* 4, 149), welche das Bestehen bestimmter Hydrate bezweifeln.

Wässriges Chinolin. — Chinolin löst sich wenig in Wasser, Gerhardt; mehr in heifsem als in kaltem. Hofmann. Die alkalisch reagirende Lösung wird durch mehr Chinolin milchig. Gerhardt. Es wird durch Aether dem Wasser entzogen. Hofmann.

Chinolin löst *Phosphor*, *Schwefel* und *Arsenik*, wie Anilin. Es mischt sich mit *Schwefelkohlenstoff* nach allen Verhältnissen. Hofmann.

Das Chinolin bildet mit Säuren unter Wärmeentwicklung die Chinolinsalze, Hofmann. Es fällt die Alaunerdesalze; es trübt schwach die Bleisalze und schwefelsaures Eisenoxydul. Es fällt die Eisenoxydsalze, Hofmann; das wässrige Chinolin fällt nicht salpetersaures Eisenoxyd, aber salpetersaures Silberoxyd. Gerhardt. — Die Chinolinsalze krystallisiren leicht, Gerhardt, Williams, schwierig, Hofmann. Sie riechen durch Sättigen des Chinolins mit Säuren bereitet nach Pflanzensaft, nicht mehr nach dem Umkrystallisiren. Gerhardt. Die fixen Alkalien scheiden aus ihnen das Chinolin ab, das sich erst nach einiger Zeit zur klaren Oelschicht vereinigt, ebenso zerlegt Ammoniak sie bei Mittelwärme, während in der Hitze das Ammoniak durch das Chinolin ausgetrieben wird. Hofmann. Anilin entwickelt aus trocknen Chinolinsalzen Chinolingeruch. Hofmann.

Schwefelsaures Chinolin. — Schöne, weifse, strahlige Krystalle, leicht in Wasser und Weingeist löslich. Gerhardt. — Wasserfreies, wässriges oder weingeistiges Chinolin mit Schwefelsäure gemischt, hinterläfst beim Verdunsten über Vitriolöl zähen Syrup. Aus in Aether gelöstem Chinolin fällt Vitriolöl klebrige, zu Boden sinkende Flüssig-

keit, die beim Stehen unter dem Aether nach einigen Tagen zur zerfliefslichen Krystallmasse wird. Hofmann.

Salzsaures Chinolin. — Chinolin gibt mit Salzsäure schwache Nebel. Hofmann. — Feine Nadeln. Gerhardt. Wasserfreies und gewässertes Chinolin verschluckt heftig trocknes Salsäuregas unter Wärmeentwicklung. Beim Erkälten erstarrt die Masse bald zu weifsen Krystallen, die noch mehr Salzsäuregas aufnehmen, roth und flüssig und beim wiederholten Erkälten zur strahligen zerfliefslichen und stark sauren Krystallmasse werden. Also scheint Salzsäure neutrales und saures Salz zu bilden. Bromeis. Mit Salzsäure gesättigtes Chinolin trocknet im Vacuum der Luftpumpe zum dicken Syrup ein. Lässt man trocknes Salzsäuregas über in Aether gelöstes Chinolin streichen, so fällt salzsaures Salz in schweren zähen, nach langer Zeit schwach krystallisch werdenden Tropfen zu Boden. Hofmann.

Salpetersaures Chinolin. — Feine Nadeln. Gerhardt. — Die bernsteingelbe Lösung von Chinolin in verdünnter Salpetersäure liefert beim Verdunsten über Vitriolöl concentrisch vereinigte Nadeln, durch Pressen zwischen Papier weifs und trocken, aus Weingeist leicht krystallisirt zu erhalten. Sie werden, der Luft ausgesetzt, blutroth. Sie schmelzen bei vorsichtigem Erhitzen zum klaren Oel und bilden bei weiterem Erhitzen farbloses Gas, das beim Erkalten die Wände des Rohrs krystallisch bedeckt. Hofmann. Die Lösung von Chinolin in überschüssiger Salpetersäure lässt beim Verdunsten im Wasserbade teigige, beim Erkalten erstarrende Masse, aus deren heifser, weingeistiger Lösung weifse, luftbeständige, bei 100° nicht schmelzbare Nadeln = $C^{18}NH^{7},HO,NO^{5}$ erhalten werden. Williams. Löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist. Löst sich nicht in Aether. Hofmann.

Chromsaures Chinolin. — Chromsäure gibt mit Chinolin gelben krystallischen Niederschlag, Gerhardt, Hofmann. — *Zweifach.* — Ueberschüssige, verdünnte Chromsäure fällt aus Chinolin etwas harzartigen, durch Berührung mit einem Glasstab krystallisch werdenden Niederschlag, der sich nach dem Abfiltriren und Auswaschen in kochendem Wasser auflöst und beim Erkalten in glänzenden Nadeln abscheidet. Verpufft heftig beim Glühen, nicht nach Salzsäurezusatz. Williams. Williams konnte mit dem aus Kohlentheer dargestellten Chinolin keine krystallische Verbindung erhalten, auch nicht als die durch Chromsäure zerstörbaren Beimengungen beseitigt waren, sondern erhielt nur Oeltropfen.

			Williams. Bei 100°.
18 C	108	45,11	45,08
N	14	5,84	
8 H	8	3,34	3,49
2 Cr	53,4	22,31	22,34
7 O	56	23,40	
$C^{18}NH^{7},HO,2CrO^{3}$	239,4	100,00	

Chlor-Uranoxydul-salzsaures Chinolin. — Beim Vermischen concentrirter Lösungen von salzsaurem Uranoxyd-Ammoniak und salz-

saurem Chinolin erstarrt die Flüssigkeit, aus verdünnten Lösungen werden schöne gelbe Säulen erhalten. Gr. Williams.

			Williams. Bei 100°.
18 C	108	32,05	31,87
N	14	4,15	
8 H	8	2,37	2,77
2 Cl	71	21,07	20,97
2 Ur	120	35,61	
2 O	16	4,75	
$C^{18}NH^7HCl,Ur^2ClO^2$	337	100,00	

Das Chinolin erzeugt mit *Dreifach-Chlorantimon* weifsen Niederschlag, der, in kochender Salzsäure gelöst, beim Erkalten in Krystallen erhalten wird. Hofmann.

Chlorcadmium-salzsaures Chinolin. — Die concentrirten Lösungen der beiden Salze erstarren beim Zusammenbringen zum Brei, die verdünnten scheiden weifse, luftbeständige, zolllange Nadeln ab, die bei 100° 2 At. Aq. verlieren, dann aus $C^{18}NH^7,HCl,2CdCl$ bestehen und bei höherer Temperatur sich vollständig verflüchtigen. Löst sich wenig in Weingeist. Williams.

Mit *Einfach-Chlorzinn* erzeugt salzsaures Chinolin gelbes, später krystallisch werdendes, schweres Oel, das sich schwierig in Weingeist löst. Hofmann.

Chinolin fällt aus *schwefelsaurem Kupferoxyd* leichten blauen, beim Kochen unveränderlichen Niederschlag. Hofmann. Wässriges Chinolin fällt nicht Kupfervitriol. Gerhardt.

Chlorquecksilber-Chinolin. — Quecksilberchlorid bewirkt in salzsaurem Chinolin weifsen, nicht krystallischen Niederschlag, die davon getrennte Flüssigkeit setzt beim Verdunsten atlasglänzende Flittern ab. Gerhardt. Der weifse Niederschlag löst sich leicht beim Erwärmen und scheidet sich beim Erkalten in schönen, perlglänzenden Schuppen ab, die schon bei wenig über Mittelwärme roth, dann schwarz werden. Bromeis. Schmeckt sehr bitter, unangenehm metallisch, riecht nach Chinolin. — Man fällt die Lösung des Chinolins in viel Weingeist mit Quecksilberchlorid. (Bei zu wenig Weingeist würde eine schmierige Masse entstehen.) Weifser, krystallischer Niederschlag, der durch kochendes Wasser nicht zersetzt wird. Hofmann.

			Hofmann.
18 C	108	27,00	26,49
N	14	3,50	
7 H	7	1,75	
2 Cl	71	17,75	17,57
2 Hg	200	50,00	49,90
$C^{18}NH^7,2HgCl$	400	100,00	

Dreifach-Chlorgold-salzsaures Chinolin. — Chinolin und salzsaures Chinolin fällt Dreifachchlorgold weifs. Gerhardt. — Schlanke, canariengelbe, völlig luftbeständige Nadeln, die, bei 100° getrocknet, 41,85 Proc. Gold halten, also $C^{18}NH^7,HCl+AuCl^3$ sind (Rechnung = 42,0 Proc. Au). Löst sich wenig in Wasser. Williams.

Chlorplatin-salzsaures Chinolin. — Man löst rohes Chinolin in wenig überschüssiger Salzsäure und fügt Platinchlorid hinzu, wo sogleich gelber (krystallischer, HOFMANN, BROMEIS) Niederschlag entsteht, den man auf dem Filter sammelt und aus kochendem Wasser umkrystallisirt, welches beim Erkalten goldgelbe Nadeln absetzt. GERHARDT, BROMEIS. Platinsalmiak und andere Verunreinigungen bleiben auf dem Filter zurück, GERHARDT, scheiden sich zuerst aus den Lösungen ab. BROMEIS. HOFMANN wäscht das Salz mit Aetherweingeist, da Wasser und Salzsäure etwas lösen. — Scheidet sich, wenn rein, beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung sogleich krystallisch ab, so dass die überstehende Flüssigkeit klar bleibt. GERHARDT.

Goldgelbe Nadeln, GERHARDT, schöne, büschelförmige Säulen. BROMEIS. Orangegelb, etwas heller als Chlorplatin-salzsaures Anilin. Verliert bei 100° kaum an Gewicht. HOFMANN. Löst sich in 893 Th. Wasser von 15°,5, WILLIAMS; die wässrige Lösung, so wie die in verdünnter Salzsäure setzt beim langsamen Verdunsten Warzen ab. HOFMANN. Löst sich leicht in kochendem Wasser. GERHARDT, BROMEIS. Löst sich wenig in Weingeist und Aether. HOFMANN.

			Bei 100°.			
			GERHARDT.	BROMEIS.	HOFMANN.	WILLIAMS.
			aus Chinin.	a. Cinchonin.	a. Kohlentheer.	a. Cinchonin.
			Mittel.	Mittel.		Mittel.
18 C	108	32,19	32,65	33,36	32,06	32,36
N	14	4,17	4,42	4,06		
8 H	8	2,39	3,19	2,74	2,58	2,74
Pt	98,7	29,51	27,94	28,33	29,19	29,29
3 Cl	106,5	31,44			30,96	
$C^{18}NH^7,HCl+PCl^2$	335,2	100,00				

Hält, aus Cinchonin erhalten, 27,69; aus Strychnin 27,58 Proc. Platin. GERHARDT. Enthält nach WILLIAMS immer Lepidinplatinchlorid, wenn diese Base nicht durch fractionirte Destillation abgeschieden wurde. Auch LAURENT beobachtete, dafs das von ihm aus Chinin dargestellte Chinolinplatinchlorid zweierlei Krystalle enthielt.

Salzsaures Chinolin-Palladiumchlorür. — Chinolin fällt Chlorpalladium wie Anilin. HOFMANN. Kastanienbraune Krystalle, die 20,96 Proc. Pd. halten, also $C^{18}NH^7,HCl,PdCl$ sind (Rechnung = 21,18 Proc.). Löst sich nur wenig in Wasser. WILLIAMS.

Oxalsaures Chinolin. — Feine Nadeln, die in Berührung mit feuchter Haut phosphorartig riechen. Krystallisirt leicht. RUNGE. Verworrene, strahlige, schmierige Masse, die sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether löst. HOFMANN. — *Zweifach.* Aus 24,3 Thl. Chinolin und 16,5 Th. trockner Oxalsäure durch Verdunsten der Lösungen in wenig Wasser erhalten, weisse, weiche, krystallische Masse, nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist in seidenglänzende Nadeln übergehend, die aus $C^{18}NH^7,C^4H^2O^8$ bestehen und sich bei 100° unter Entwicklung von Chinolin zersetzen. WILLIAMS.

Anilin haltendes Chinolin in Weingeist oder Aether gelöst und mit weingeistiger Oxalsäure versetzt, setzt nach einigen Stunden fast alles oxalsaure Anilin ab, während alles oxalsaure Chinolin in Lösung bleibt. HOFMANN.

Das *pikrinsaure Chinolin* gleicht dem pikrinsauren Anilin in jeder Beziehung.

Gerbsaures Chinolin. Chinolin fällt Galläpfelaufguss gelbbraun. HOFMANN. — Weisser, flockiger Niederschlag, der sich in kochendem Wasser und in Weingeist löst. GERHARDT.

Chinolin mischt sich nach jedem Verhältniss mit *Weingeist, Aether*, GERHARDT, auch mit *Holzgeist*, *Aldehyd* und *Aceton.* HOFMANN. Der Aether entzieht es der wässrigen Lösung. HOFMANN.

Es mischt sich mit flüchtigen, GERHARDT, und fetten Oelen, HOFMANN; es löst gemeinen Campher und Colophonium wie Anilin, nicht Copal und Kautschuk. Es coagulirt nicht das Eiweifs. HOFMANN.

Gepaarte Verbindungen, den Kern $C^{18}NH^5$ *enthaltend.*

Formechinolin.

$$C^{20}NH^9 = C^{18}(C^2H^3)NH^4,H^2.$$

GR. WILLIAMS. *J. pr. Ch.* 69, 360.

Methylchinolin.

Nur in Verbindung mit Säuren bekannt.

Darstellung des Hydriod-Formechinolins. (VI., 604) Man erhitzt Chinolin mit Iodformafer im zugeschmolzenen Rohr 10 Minuten auf 100°, wo schöne Krystalle von Hydriod-Formechinolin erhalten werden.

Wird durch Silberoxyd zerlegt, bildet Iodsilber und wenig beständige, stark alkalische Lösung, die, mit Kali erhitzt, stechenden Geruch, wohl von Methylamin verbreitet.

Chlorplatin-salzsaures Formechinolin. Man zerlegt die Auflösung des krystallisirten Hydriod-Formechinolins durch salpetersaures Silberoxyd, dann durch Salzsäure und fügt Platinchlorid hinzu, wo schwer lösliches Platindoppelsalz erhalten wird. WILLIAMS.

			WILLIAMS.
20 C	120	34,33	34,59
N	14	4,01	
10 H	10	2,86	3,06
Pt	99	28,33	28,20
3 Cl	106,5	30,47	
$C^{20}NH^9,HCl+PtCl^2$	349,5	100,00	

Anhang zu Formechinolin.

Methyl-Irisin.

v. BABO. *J. pr. Ch.* 72, 18.

Bildung. (VI, 604, 13.)

Darstellung. Man erhitzt Chinolin mit Schwefelformester bis Vereinigung erfolgt ist, fügt zur entstandenen Flüssigkeit Aetzkali oder Baryt, trennt das ausgeschiedene violette Harz durch Abfiltriren von der alkalischen Lösung, löst es in Wasser, fügt Schwefelsäure bis zum Verschwinden der violetten Farbe hinzu und verdunstet fast bis zur Trockne. Der Rückstand mit Barytwasser bis zum Ausfällen der Schwefelsäure versetzt, bildet wiederum violette Lösung, die man mit 4 Maafs absolutem Weingeist vermischt, durch Kohlensäure von Baryt befreit, filtrirt und zur Trockne verdunstet, wo nach dem Auswaschen des Rückstandes mit Aether Methyl-Irisin zurückbleibt.

Eigenschaften. Violette, zähe, amorphe Masse von prachtvollem Kupferglanz, die der Luft ausgesetzt schön grün, cantharidenglänzend, dann beim Erhitzen unter Wasserverlust wieder violettbraun wird. Kann im trockenen Zustande ohne Veränderung auf 150° erhitzt werden. Nicht unzersetzt flüchtig.

Zersetzungen: 1. Verbrennt auf Platin, Anilin-ähnliche Dämpfe ausstofsend. 2. Wird durch überschüssige Säuren, durch Oxydationsmittel, Chlor, Salpetersäure und Eisenchlorid rasch zersetzt. 3. Wird in saurer Lösung durch Kochen mit Platinchlorid zersetzt.

Löst sich in Wasser mit bläulich-dunkelrother Farbe, concentrirte Kalilauge fällt aus der Lösung das Methyl-Irisin als flockiges Harz. Die concentrirte wässrige Lösung lässt die orangefarbenen, gelben, den gegen Violett hin liegenden Theil der blauen und einen Theil der violetten Strahlen des Spectrums hindurchgehen, nach dem Verdünnen nehmen zu die gegen Roth liegenden orangefarbenen und die gegen Grün liegenden gelben Strahlen, langsam die gegen Grün liegenden und erst bei grosser Verdünnung die gegen Violett liegenden blauen Strahlen.

Löst sich in Säuren. Die concentrirte Lösung ist braun gefärbt, die verdünntere farblos. Die Lösungen lassen beim Verdunsten amorphen Rückstand, der bei Anwendung von starken Säuren von dieser enthält. Sie werden durch Kalilauge, kohlensauren Baryt oder Kalk durch Entziehung der Säure sogleich blau gefärbt, durch erstere flockig harzartig gefällt. Sie werden durch Quecksilberchlorid und Platinchlorid vollständig gefällt, die violett-grauen Niederschläge werden durch Kali violett gefärbt und zersetzt. Die Lösung in Essigsäure verliert beim Verdunsten Säure und wird violett. Die verdünnte wässrige Lösung wird durch sehr wenig freie Säure völlig entfärbt, daher sie statt des Lackmus zur Erkennung freier Säure oder freien Alkalis, welches die Farbe wieder hervorruft, dienen kann.

Löst sich leicht in Weingeist mit violetter bis indigblauer Farbe. Die Lösung lässt die orangefarbenen, blauen und indigblauen Strahlen des Spectrums vollständig hindurchgehen, nach dem Verdünnen mit Weingeist wächst Orange gegen Roth, nicht gegen Gelb, Blau gegen Grün, und erst bei starker Verdünnung gegen Violett. Nach dem Verdünnen der weingeistigen Lösung mit Wasser wächst Orange auch gegen Gelb und Grün, Blau langsamer gegen Grün, erst bei starker Verdünnung auch gegen Violett. — Löst sich nicht in Aether.

Vinechinolin.

$$C^{22}NH^{11}=C^{18}(C^4H^5)NH^4,H^2.$$

Gr. Williams *J. pr. Ch.* 69, 360.

Aethylchinolin. — Beim Hinzudenken von 1 H mehr: *Aethylchinolinammonium.* Nur in Verbindung mit Wasser und Säuren bekannt.

Chinolin mit Iodvinafer wie zur Darstellung des Hydriod-Formechinolins behandelt, liefert nach dem Abdestilliren des überschüssigen Iodvinafers Krystalle von Hydriod-Vinechinolin. Diese werden mit Silberoxyd und Wasser zusammengebracht (geschieht dieses im Wasserbade, so entweicht flüchtiges, die Augen reizendes Product), wo nach dem Abfiltriren des Iodsilbers farblose, stark alkalische Lösung des Vinechinolins erhalten wird.

Die Lösung zersetzt sich beim Verdunsten im Wasserbade, färbt sich karmesinroth, an den Wänden smaragdgrün, später schön blau. Sie treibt aus Salmiak Ammoniak aus. Sie fällt die Oxydsalze des Bleis, Eisens, Kupfers und das Quecksilberchlorid.

Hydriod-Vinechinolin bildet nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist Würfel. Löst sich leichter in Wasser als in Weingeist.

			Williams. Bei 100°
22 C	132	46,32	46,53
N	14	4,91	
12 H	12	4,21	4,41
J	127	44,56	44,12
$C^{22}NH^{11},HJ$	283	100,00	

Wird bei 100° vorübergehend blutroth. Wird durch schwefelsaures Silberoxyd zersetzt, bildet Iodsilber und anfangs farblose, beim Verdunsten im Wasserbade karmesinroth, an den Rändern dunkelblau werdende Flüssigkeit, die nach dem Austrocknen schwarzrothe Masse von Kupferglanz läfst. Die Masse gibt mit Wasser dunkel-karmesinrothe Lösung, welche durch Salz- und Salpetersäure scharlach, durch Ammoniak rosenroth gefärbt wird, mit Kalilauge violetten, wenig in Wasser, aber in Weingeist mit karmesinrother Farbe löslichen Niederschlag gibt, aus dessen salzsaurer Lösung Platinchlorid voluminöses, unlösliches Doppelsalz von höherem Atomgewicht als salzsaures Vinechinolin-Platinchlorid fällt.

Chlorplatin-salzsaures Vinechinolin. Goldgelber, wenig löslicher Niederschlag. Ist $C^{22}NH^{11},HCl,PtCl^2$. Williams.

Anhang zu Vinechinolin.

Aethyl-Irisin.

v. Babo. *J. pr. Ch.* 72, 85.

Bildung. (VI, 604, 13).

Darstellung. Man mischt 1 Th. Chinolin mit 2 Th. Schwefelvinester und erhitzt zum Kochen bis vollständige Vereinigung erfolgt ist, bringt die Lösung mit überschüssiger concentrirter Kalilauge vermischt zum Kochen und kocht unter beständigem Schütteln, bis das ausgeschiedene Aethyl-Irisin violett, fast indigblau geworden ist, giefst die Kalilauge ab, erhitzt das rückbleibende Harz nochmals mit etwas Wasser und Kalilauge, lässt erkalten und giefst die kirschrothe Flüssigkeit ab, was man so oft wiederholt, bis neue Kalilauge kein ätherschwefelsaures (oder methion- oder äthionsaures) Salz aufnimmt, also eine verdunstete und geglühte Probe nach dem Wiederauflösen keine oder nur schwache Schwefelsäurereaction gibt. Man löst das rückbleibende Harz in wasserfreiem Weingeist, fällt es durch Hinzufügen von viel Aether, giesst diesen ab und ersetzt ihn, so oft sich neuer Aether noch färbt, löst endlich die mit Aether erschöpfte Masse in Weingeist und verdunstet zur Trockne. Sollte der Rückstand noch an der Luft feucht werden, also Kali enthalten, so rührt man mit wenig Wasser und Weingeist an, wodurch der unreinere Theil ausgezogen wird und reineres Aethyl-Irisin zurückbleibt.

Eigenschaften. Blaues, zerreibliches Harz von stärkerem Kupferglanz als sublimirter Indig.

Scheint durch Ammoniak rasch zerstört zu werden.

Löst sich weniger in Wasser als Methyl-Irisin.

Löst sich in Säuren mit rothbrauner, beim Verdünnen verschwindender Farbe, und wird durch Alkalien wieder abgeschieden. Die Lösung in Salzsäure läfst beim Verdunsten in Vacuum firnifsartigen Ueberzug, sie gibt mit Platinchlorid rasch zersetzbares Doppelsalz von veränderlicher Zusammensetzung.

Löst sich in Weingeist mit tiefvioletter bis indigblauer Farbe, die durch Wasserzusatz kirschroth wird.

Mylechinolin.

$$C^{28}NH^{17}=C^{18}(C^{10}H^{11})NH^4,H^2.$$

GR. WILLIAMS. *J. pr. Ch.* 69, 361.
Amylchinolin.

Nur in Verbindung mit Säuren bekannt.

Das Gemenge von Iodmylafer und Chinolin mehrere Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, scheidet schöne Krystalle von Hydriod-Mylechinolin aus, die $C^{28}NH^{18}I$ sind. Diese durch salpetersaures Silberoxyd, dann durch Salzsäure zersetzt, liefern salzsaures Salz, aus dessen Lösung Platinchlorid salzsaures Mylechinolin-Platinchlorid fällt, welches sich wenig in Wasser, nicht in Aetherweingeist löst und bei 100° getrocknet = $C^{28}NH^{18}Cl,PtCl^2$ ist. WILLIAMS.

Stammkern $C^{18}H^8$.

Styron.

$$C^{18}H^{10}O^2=C^{18}H^8,H^2O^2.$$

ED. SIMON. (1839) *Ann. Pharm.* 31, 274. — *N. Br. Arch.* 29, 182.
TOEL. *Ann. Pharm.* 70, 3.
STRECKER. *Ann. Pharm.* 70, 10. — *Compt. rend.* 39, 61. *Ann. Pharm.* 93, 370; *J. pr. Ch.* 62, 448; *Pharm. Centralbl.* 1854, 672.
J. WOLFF. *Ann. Pharm.* 75, 299.
E. KOPP. *Compt. chim.* 1850, 143.
SCHARLING. *Ann. Pharm.* 95, 90 u. 183.

Styraxalkohol, *Styracol*, *Zimmtalkohol*. Im unreinen Zustande durch Destillation des von Styrol und der Zimmtsäure befreiten Storax erhalten = Styracon.

Von SIMON entdeckt und als ein Alkohol erkannt, von TOEL ausführlicher untersucht, worauf STRECKER die Beziehungen des Styrons zur Zimmtsäure auffand und die Formel feststellte. Von E. KOPP für identisch mit dem Peruvin erklärt, was SCHARLING widerlegte.

Bildung. Durch Zersetzung des Styracins mit Kali, SIMON, TOEL; durch Kochen des Zimmtöls mit weingeistigem Kali in geringer Menge, LIMPRICHT (Lehrbuch, 539).

Darstellung. 1. Man versetzt in Weingeist gelöstes Styracin mit viel überschüssigem Natron, filtrirt vom sich ausscheidenden zimmtsauren Natron ab und verdunstet das Filtrat, wo Krystalle von Styron anschiefsen. SIMON. WOLFF löst das Styracin in kochendem weingeistigen Kali, mischt zu der vom zimmtsauren Kali abfiltrirten Flüssigkeit Wasser und trennt das niederfallende Styron von etwa unzersetztem Styracin durch Destilliren.

2. Man destillirt Styracin mit überschüssigem, concentrirtem Kali, wo es bei starker Hitze zu schäumen anfängt und milchiges Destillat liefert, während sich in der Retorte zimmtsaures Kali ausscheidet, das man durch Wasserzusatz in Lösung erhält. Aus dem milchigen Destillat krystallisirt beim Stehen das meiste Styron heraus, der Rest wird durch Sättigen mit Kochsalz und Schütteln mit Aether gewonnen. TOEL. Hierbei wendet WOLFF Kalilauge von 1,2 spec. Gewicht an (schwächere läfst anfangs blofs Wasser übergehen, stärkere zersetzt auch Styron), befreit den Rückstand von Zeit zu Zeit vom reichlich erzeugten

zimmtsauren Kali durch heifses Wasser und destillirt das Ungelöste mit frischem Kali, das er durch Wasserzusatz auf der richtigen Concentration erhält, schüttelt sämmtliches Destillat nach dem Sättigen mit Kochsalz mit Aether, läfst den Aether am warmen Orte verdunsten und destillirt den Rückstand über Chlorcalcium, wo das Destillat nach einiger Zeit zur harten Krystallmasse erstarrt.

Beim Destilliren des vom Styrol und der Zimmtsäure befreiten Storax mit wässriger Natronlauge erhielt SIMON milchiges Destillat, aus dem Kochsalz Styracon als schweres Oel abschied, das durch Filtriren und Rectificiren gereinigt, keinen constanten Siedepunkt besafs. SIMON. — Es kocht bei 230°, hält im Durchschnitt 79,6 Proc. C und 8,5 H, doch stimmen die Analysen des Products verschiedener Darstellung nicht miteinander. SCHARLING. — Beim Destilliren des bei der Darstellung des Styracins nach 6 (s. unten) bleibenden, vom meisten Styracin durch Auskneten befreiten Harzes mit sehr concentrirter Kali- oder Natronlauge, erhielt E. KOPP milchiges Destillat, das er wie SIMON reinigte und das dann bei 254° kochte, in der Kälte krystallisirte, bei 8° schmolz und nach Traubenkernen roch. Dieser Körper verhält sich nach SCHARLING an der Luft gegen Platinschwarz und gegen gepulvertes Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff wie Styron. Er ist nach SIMON ein Zersetzungsproduct des Styrons.

Eigenschaften. Farblose, lange, dünne, seidenglänzende Nadeln. TOEL. Schmilzt bei 19°, SIMON, bei 33°, TOEL, erstarrt krystallisch. Verdampft in stärkerer Hitze unzersetzt. TOEL. Siedet bei 250°. WOLFF. Riecht sehr angenehm nach Hyacinthen. TOEL.

			TOEL. Mittel.	WOLFF. Mittel.
18 C	108	80,62	80,20	80,45
10 H	10	7,45	7,64	7,50
2 O	16	11,93	12,16	12,05
$C^{18}H^{10}O^2$	134	100,00	100,00	100,00

TOEL stellte früher die Formel $C^{42}H^{23}O^5$ auf.

Zersetzungen. 1. Nimmt, in einer offenen tubulirten Retorte der *Luft* und dem Licht ausgesetzt, langsam an Gewicht zu (wohl gröstentheils durch Anziehen von Wasser), bleibt anfangs fest, schmilzt dann (am 11. Tage) und erstarrt wieder, bleibt später (vom 12. Tage an) flüssig, entwickelt Geruch nach Bittermandelöl und Lackmus röthende Dämpfe, ohne dafs durch zweifach schwefligsaures Kali Bittermandelöl nachzuweisen, oder durch kohlensaures Natron Benzoesäure oder Zimmtsäure zu entziehen wäre. Nach 1⅓ Jahren ist das meiste Styron unverändert geblieben. SCHARLING.

2. Verwandelt sich mit *Platinschwarz* in Berührung der Luft ausgesetzt in einigen Tagen in Zimmtaldehyd. STRECKER.

3. Styron löst sich nicht in heifser *Salpetersäure* und wird nur sehr schwer angegriffen. Beim Destilliren mit viel Salpetersäure entwickelt sich viel salpetrige Säure, Bittermandelöl geht über und der krystallisirende Rückstand ist Benzoesäure, beide durch secundäre Einwirkung der salpetrigen Säure auf zuerst entstandene Zimmtsäure gebildet. Destillirt man daher ebenso, aber unter Zusatz von Harnstoff, so erhält man viel weniger Bittermandelöl und der Rückstand ist Nitrozimmtsäure. WOLFF.

4. Liefert bei der Destillation mit *Braunstein* und Schwefelsäure Bittermandelöl. TOEL.

5. Erhitzt sich stark mit *Chromsäure*, oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure, beim Erkalten scheidet sich Zimmtsäure ab, selten krystallisch, meistens amorph und durch Chromoxyd gefärbt. Beim Kochen entsteht Bittermandelöl. WOLFF.

6. Styron erstarrt beim Erhitzen mit concentrirtem Kali und *Bleisuperoxyd*, schmilzt beim weiteren Erhitzen, bildet Bleioxyd und selbst metallisches Blei, entwickelt viel Bittermandelöl und läfst zimmtsaures Kali. WOLFF.

7. Sehr concentrirte *Kalilauge* färbt Styron beim Erhitzen gelb, dann roth, endlich, wenn die Lauge fast zu Kalihydrat geworden ist, dunkelbraun, ohne dafs Lösung des Styrons erfolgt. Das meiste Styron destillirt unzersetzt über, der Rückstand löst sich in Wasser und gibt mit Säuren weifsen Niederschlag, dessen Lösung in Weingeist oder Aether beim Verdunsten ein zähes, nicht krystallisirendes Oel lässt. WOLFF.

8. Wird, mit rauchender *Schwefelsäure* übergossen, dunkelpurpurfarben, gesteht zur klebrigen Masse und gibt mit Baryt ein neutrales lösliches Salz. WOLFF.

9. Gibt, in Steinöl gelöst, mit gepulvertem *Kalihydrat* und *Schwefelkohlenstoff* behandelt, xanthonsaurem Kali ähnliches Salz, das mit Kupferoxydsalzen braunen, später gelb werdenden, mit salpetersaurem Bleioxyd weifsen Niederschlag gibt. Dieses Salz läfst sich aus wenig Wasser umkrystallisiren, aber in unreinem Zustande wird es durch viel Wasser zersetzt. SCHARLING.

Verbindungen. Löst sich ziemlich in Wasser. Die Lösung in heifsem Wasser wird beim Erkalten milchig und zeigt jetzt unter dem Mikroskop zahlreiche Oeltropfen, sie klärt sich nach einigen Stunden durch Krystallisiren des Styrons. Löst sich sehr leicht in Weingeist, Aether, Styrol, flüchtigen und fetten Oelen. TOEL.

Zimmtaldehyd.

$$C^{18}H^{8}O^{2}=C^{18}H^{8},O^{2}.$$

BLANCHET. *Ann. Pharm.* 7, 163.
DUMAS u. PELIGOT. (1834) *Ann. Ch. Phys.* 57, 305; *J. pr. Chem.* 3, 57; *Ann. Pharm.* 14, 50.
MULDER. *Pogg.* 41, 398. — *J. pr. Ch.* 18, 385; *Ann. Pharm.* 34, 147.
MARCHAND. *J. pr. Chem.* 17, 303.
PERSOZ. *Compt. rend.* 13, 433; *J. pr. Ch.* 25, 59.
BERTAGNINI. *Ann. Pharm.* 85, 271.
AD. STRECKER. *Compt. rend.* 39. 61; *Pharm. Centralbl.* 1854, 672; *Ann. Pharm.* 93, 370; *J. pr. Ch.* 62, 448.
CHIOZZA. *Ann. Pharm.* 97, 350.
PIRIA. *Ann. Pharm.* 100, 104.
A. GÖSSMANN. *Ann Pharm.* 100, 57.

Zimmtöl. Cassiaöl. Hydrure de cinnamyle. Cinnamylwasserstoff.

DUMAS u. PELIGOT erkannten 1834, dafs das Zimmtöl zum gröfsten Theil aus dem Aldehyd der Zimmtsäure besteht und lehrten seine Eigenschaften und Zusammensetzung kennen.

Vorkommen. In den durch Destillation der Rinde von *Cinnamomum aromaticum* und *zeylanicum* mit Wasser dargestellten ätherischen Oelen, dem Cassia- und Zimmtöl des Handels, neben gröfseren oder geringeren Mengen von Kohlenwasserstoffen. Im ätherischen Oel der Zimmtblüthe, Mulder; aber nicht in dem sogen. Zimmtblätteröl von Ceylon. Stenhouse.

Nach Mulder ist das Zimmtöl $= C^{20}H^{11}O^{2}$, und das Oel $C^{18}H^{8}O^{2}$ ein Zersetzungsproduct.

Bildung. 1. Zimmtalkohol geht in Berührung mit Platinmohr an der Luft in Zimmtaldehyd über ($C^{18}H^{10}O^{2}+2O=C^{18}H^{8}O^{2}+2HO$) Strecker. 2. Entsteht bei der Destillation von zimmtsaurem mit ameisensaurem Kalk. Piria. 3. Sättigt man ein Gemenge von Bittermandelöl und Aldehyd mit Salzsäuregas, so entweicht beim Erwärmen viel Salzsäuregas und Aldehyd, dann trübt sich das Gemenge, scheidet Wasser aus, und liefert beim Destilliren zuerst Bittermandelöl, dann wenig Zimmtaldehyd. Chiozza.

Darstellung. Man weicht zerstofsenen guten chinesischen Zimmt mit Salzwasser ein, destillirt rasch und trocknet das Oel über Chlorcalcium. Blanchet, Dumas u. Peligot, Mulder. Das so dargestellte besteht aus 2 Oelen, einem leichteren und einem schwereren als Wasser, die im käuflichen Oel gemischt vorkommen. Das käufliche Oel aus Zeylonzimmt riecht sehr angenehm, ist goldgelb, nach dem Rectificiren blasser, siedet bei 220°, hat 1,008 spec. Gew. bei 25° und enthält 81,44 Proc. C, 7,68 H und 10,88 O. Das käufliche Oel aus Cassiazimmt riecht schärfer, siedet bei 225°, enthält dieselben beiden Oele, doch wohl in anderen Verhältnissen. Beide Oele verbinden sich zum Theil mit Baryt zu einer in Wasser löslichen, mit Kalk zu einer fast unlöslichen Masse, während der andere Theil leicht verharzt. Blanchet. — Die selbst bereiteten Oele aus Zeylonzimmt, chinesischem Zimmt, Zimmtblüthe, Cortex Cassiae, das käufliche Oel der Zollcompagnie in Zeylon und das javanische Zimmtöl haben alle dieselbe Zusammensetzung, und enthalten 81,51 bis 82,67 Proc. C, 6,90 bis 7,48 H und 9,98 bis 11,32 O. Mulder. Marchand fand in dem von Mulder dargestellten Zimmtöl 81,8 Proc. C, 7,3 H und 10,9 O. Göbel im Cassiaöl 76,7 Proc. C, 9,7 H, 13,6 O; im Zeylonzimmtöl 78,1 C, 10,9 H und 11,0 Proc. O.

Das Zimmtöl ist gelb, Marguèron, nach dem Rectificiren blasser, Blanchet, farblos. Lewis. Spec. Gew. 1,035. Lewis. Gefriert mehrere Grade unter 0° und schmilzt dann erst bei —5°, Marguèron. Schmeckt brennend scharf und süslich; trübt sich bei —20° durch Absatz von Campher. Bizio.

Von den beigemengten Kohlenwasserstoffen der im alten Oel durch Einwirkung der Luft entstandenen Zimmtsäure und den harzartigen Zersetzungsproducten reinigt man das selbst bereitete oder käufliche Oel in folgender Weise:

1. Man schüttelt es mit concentrirter Salpetersäure, wo reines Zimmtöl sogleich zur Krytallmasse erstarrt, im käuflichen Zimmtöl sich nach 2 bis 3 Stunden grofse Krystalle von salpetersaurem Zimmtaldehyd bilden, die, nach dem Sammeln auf dem Filter und Abtropfen des flüssig gebliebenen Theils durch Wasser zersetzt, reines Zimmtaldehyd abscheiden. Dumas u. Peligot.

2. Man schüttelt es mit 3 bis 4 Maafs einer Lösung von zweifach-schwefligsaurem Kali von 28 bis 30°, Baumé, trennt die nach einigen Augenblicken unter Freiwerden von Wärme entstandene krystallische Masse von der Mutterlauge, läfst auf einem Trichter trocknen, pulvert und wäscht sie mit kaltem Weingeist, so lange dieser noch gelb gefärbt abläuft und beim Verdunsten Rückstand läfst, trocknet wiederum und löst bei gelinder Wärme in verdünnter Schwefelsäure. Es entwickelt sich viel schweflige Säure, das Zimmtaldehyd steigt auf die Oberfläche der Flüssigkeit als farbloses Oel, das noch vom Wasser und schwefliger Säure zu befreien ist. Bertagnini.

Eigenschaften. Farbloses Oel. Schwerer als Wasser. Im Vacuum oder mit ausgekochtem Wasser unzersetzt destillirbar. Mulder.

			Dumas u. Peligot.	Mulder.	
				a	b
18 C	108	81,81	80,64	80,12	80,65
8 H	8	6,06	6,25	6,56	6,16
2 O	16	12,13	13,11	13,32	13,19
$C^{18}H^8O^2$	132	100,00	100,00	100,00	100,00

Mulder untersuchte durch Destillation aus sehr altem Zimmtöl (a) und aus salpetersaurem Zimmtaldehyd abgeschiedenes Product (b).

Zersetzungen. 1. Zimmtaldehyd verschluckt rasch feuchtes, langsamer trocknes *Sauerstoffgas*, und verwandelt sich in Zimmtsäure, ohne dass andere Producte entstehen. $C^{18}H^8O^2+2O=C^{18}H^8O^4$. Dumas u. Peligot.

Zimmtöl bildet dabei immer Harz, aber das aus salpetersaurem Zimmtaldehyd ausgeschiedene Oel (von Mulder als verändertes Zimmtöl betrachtet) verwandelt sich an der Luft in 24 Stunden völlig in weifse Zimmtsäure. Mulder.

Geht bei der Destillation in lufthaltenden Gefäfsen blafsgelb über, färbt sich in Berührung mit Luft dunkler und läfst dann bei der Destillation mit Salzwasser Zimmtsäure und Harz zurück. Sehr altes, rothbraun gewordenes Zimmtöl liefert bei der Destillation mit Salzwasser Zimmtaldehyd (nach Mulder verändertes Oel), in der Retorte bleibt Zimmtsäure und ein Gemenge von 2 Harzen. Mulder.

2. Bildet mit *Salpetersäure* erhitzt Bittermandelöl und Benzoesäure. Dumas u. Peligot. Rauchende Salpetersäure verwandelt einige Tropfen Zimmtöl unter Gasentwicklung sogleich in eine weifse Krystallmasse. Wasser fällt dann wenig rothes Harz und scheidet Bittermandelöl ab. 1 Drachme Cassiaöl mit rauchender Salpetersäure zusammengebracht erhitzt sich stark, entwickelt Gas, und bildet ein Gemisch von viel Harz und wenig unverändertem Oel, das nach dem Abwaschen mit Wasser sich in kochendem Weingeist mit rothbrauner Farbe löst. Beim Erkalten des Weingeists fallen braune Flocken von β Harz nieder, während α Harz gelöst bleibt. Mulder.

3. Bildet mit *Chromsäure* Benzoesäure und Essigsäure. Persoz.

4. Liefert beim Kochen mit *Chlorkalklösung* benzoesauren Kalk. Dumas u. Peligot.

5. Destillirt man Zimmtöl mit *Vitriolöl*, so wird es völlig zersetzt, ohne Benzoesäure zu liefern. Mulder.

Tröpfelt man Vitriolöl in Zimmtöl, so wird es schön grün, erwärmt und verdickt sich. Lässt man das Gemisch durch allmähligen Zusatz des Vitriolöls bis zum Ueberschuss sich auf 50°, aber nicht höher, erwärmen, vermischt

gut und fügt dann Wasser hinzu, so nimmt das Wasser Spuren von Zimmtsäure oder Benzoesäure auf und lässt eine braune Harzmasse, aus der kalter Weingeist nach dem Auswaschen der Schwefelsäure α Harz mit rothbrauner Farbe löst und in Aether lösliches β Harz zurücklässt. MULDER.

6. Wird Zimmtöl allmählig im *Chlorgasstrome*, zuletzt bis zum Kochen erhitzt, so wird Wärme frei, das Oel bräunt sich, verdickt und entfärbt sich dann, und die Absorption hört auf. Erhitzt man jetzt, so entwickelt sich Salzsäure, das Oel destillirt langsam im Chlorstrome über, wobei ziemlich viel schwarzer Rückstand bleibt. Der erste Theil des Destillats ist farblos, sehr flüssig, liefert mit Wasser bei längerem Kochen Benzoesäure oder Zimmtsäure und Salzsäure, mit Kali Chlorkalium und zimmtsaures oder benzoesaures Kali, schwimmt auf Vitriolöl anfangs ohne Veränderung, wird aber in einigen Tagen in Benzoesäure verwandelt, gesteht mit Ammoniakgas unter Absorption zur festen, aus kochendem Wasser beim Erkälten in perlglänzenden Nadeln krystallisirenden Masse und ist daher als ein Gemisch von Chlorcinnamyl, salzsaurem Zimmtöl und Tetrachlorcinnamyl zu betrachten. — Auf das farblose Destillat folgt gelbes. — Sättigt man Zimmtöl in der Hitze vollständig mit Chlorgas, so entsteht Tetrachlorcinnamyl. DUMAS u PELIGOT.

7. Leitet man 24 Stunden lang trocknes *Salzsäuregas* durch Zimmtöl, so färbt es sich grün und wird fest. Mit der Salzsäure entweicht Wasser, der Rückstand auf 80 bis 100° erwärmt, entwickelt noch mehr Wasser und wenig besonderes, farbloses Oel, von dem aber der gröfste Theil mit dem Harze verbunden bleibt und erst durch starke Hitze ausgetrieben werden kann. Im Rückstande bleibt aufser diesem farblosen Oel ein Gemisch von 2 Harzen mit Salzsäure verbunden, dem Wasser die Salzsäure entzieht, wodurch die grüne Farbe in dunkelbraun übergeht. Zieht man alle Salzsäure mit Wasser aus, löst dann das Harz in kochendem Weingeist, so fällt beim Erkalten β Harz in dunkelgelben, durch Auflösen in Aether rein zu erhaltenden Flocken nieder, während α Harz in Lösung bleibt. MULDER (vgl. unten).

8. Wird durch trocknes *Ammoniakgas* in Hydrocinnamid verwandelt. LAURENT. Verschluckt in Berührung mit trocknem Ammoniak sogleich viel Gas, wird zähe (färbt und verdickt sich, MULDER), nach 24 Stunden ist die Absorption vollendet und beträgt für 100 Th. Oel 12,3 Th. Ammoniak. DUMAS u. PELIGOT. Sind 5,7 Th. Ammoniak absorbirt, so steht die Absorption einige Zeit still, oder hört auf, wenn das Ammoniak lufthaltig ist (in 12 Tagen werden 11,56 Th. Ammoniak aufgenommen). Die entstandene harte Masse entwickelt beim Behandeln mit kochendem Wasser viel Ammoniak, der Rückstand färbt sich citronengelb und scheidet ein nach Muscat riechendes Oel ab. Löst man das zurückbleibende Harz in kochendem Weingeist, so scheiden sich gelbe Harzflocken beim Erkalten ab, dasselbe Harz bleibt mit dem Oel verbunden in Lösung und fällt in dem Maafse, als sich das Oel verflüchtigt, nieder. Also wird Zimmtöl durch Ammoniak in eine Verbindung von Harz mit besonderem flüchtigen Oel zerlegt, aus der kochendes Wasser Ammoniak austreibt. Dabei wird keine Zimmtsäure gebildet. MULDER.

9. Wird in weingeistiger Lösung durch *Hydrothionammoniak* in Thiocinnol verwandelt. CAHOURS.

10. Entwickelt beim Schmelzen mit *Kalihydrat* Wasserstoffgas, der Rückstand scheint zimmtsaures Kali zu sein. An kochende Kalilauge tritt Zimmtöl nur die schon gebildete Zimmtsäure ab. Dumas u. Peligot. Fixe Alkalien erzeugen aus Zimmtöl Bittermandelöl und Benzoesäure unter Abscheidung von Kohlenstoff und Wasserstoff. Schwache Kalilauge gibt beim Schütteln milchweifse Flüssigkeit, aus der sich kein Oel ausscheidet. Starke Kalilauge färbt braun, auf Wasserzusatz scheidet sich braungefärbtes Bittermandelöl aus. Destillirt man Zimmtöl mit starker Kalilauge, so wird Wasserstoff entwickelt, Kohle abgeschieden, es geht ein Oel über, das leichter als Wasser ist, nach Zimmtöl und Bittermandelöl riecht, und 79,71 Proc. C, 7,45 H und 12,84 O, nach dreimaliger Destillation mit erneuerter Kalilauge aber 81,6 Proc. C, 7,0 H und 11,4 O enthält, der Rückstand gibt mit Schwefelsäure destillirt Sublimat von Benzoesäure. Mulder.

Verbindungen. Mit Salzsäure. Zimmtöl verschluckt viel Salzsäuregas, wird grün, dann dicker. Leitet man Salzsäuregas bis zur Sättigung ein, so nehmen 100 Th. Oel 26,9 Th. Salzsäure auf. Dumas u. Peligot. Nimmt in Berührung mit trocknem Salzsäuregas 19,85 bis 20,82 Proc. an Gewicht zu, doch verdunstet Oel im Salzsäuregase. Bestimmt man die Volumveränderung des über Quecksilber befindlichen Salzsäuregases, so findet man, dass 100 Th. Oel 70 Th. Salzsäure aufnehmen, aber das Quecksilber wird schwarz und verschluckt auch Salzsäure. Mulder.

			Dumas u. Peligot.	Mulder.
$C^{18}H^8O^2$	132	78,34	78,8	79,66
HCl	36,5	21,66	21,2	20,34
$C^{18}H^8O^2,HCl$	168,5	100,00	100,0	100,00

Mit Salpetersäure. Salpetersaures Zimmtaldehyd. Salpetersaures Zimmtöl.

Zimmtaldehyd vereinigt sich beim Schütteln mit concentrirter Salpetersäure zur krystallischen Masse. Mit käuflichem Zimmtöl entstehen langsam gröfsere Krystalle, zwischen Papier zu pressen. Dumas u. Peligot. Wendet man Zimmtöl an, so nimmt das Papier aufser der Salpetersäure einen rothbraunen Körper auf, der durch völlig absoluten Weingeist oder Aether ausgezogen werden kann, durch Wasser entfärbt und zersetzt wird. Zieht man das Papier mit Wasser aus, neutralisirt mit kohlensaurem Natron und destillirt, so geht Oel von Bittermandelgeruch über, welches 78,53 Proc. C und 6,07 Proc. H enthält, und sich an der Luft in 24 Stunden völlig in Benzoesäure verwandelt. (Wohl durch Einwirkung der Salpetersäure auf Zimmtaldehyd entstandenes Bittermandelöl. Kr.) Mulder.

Eigenschaften. Durchsichtige, schiefe rhombische Säulen, oft 2—3 Zoll lang. Dumas u. Peligot. Unveränderlich an trockner Luft. Mulder.

			Dumas u. Peligot.	Mulder. Ueber Vitriolöl getr.
18 C	108	58,06	55,7	57,16
N	14	7,53	6,8	6,96
8 H	8	4,30	5,6	4,90
7 O	56	30,11	31,9	30,98
$C^{18}H^8O^2+NO^5$	186	100,00	100,0	100,00

Enthält nach Dumas u. Peligot vielleicht noch 1 Atom Aq., was 55,38 Proc. C, 7,17 Proc. N und 4,62 Proc. H verlangen würde.

Zersetzungen. 1. Beim Aufbewahren der Verbindung, besonders in der Wärme tritt Zersetzung ein, die Masse wird flüssig, entwickelt Salpetergas und Geruch nach bittern Mandeln. DUMAS u. PELIGOT. Die an trockner Luft haltbare Verbindung zerfliefst an feuchter zur rothen, nach bittern Mandeln riechenden Flüssigkeit. MULDER.

2. *Wasser* zersetzt die Verbindung und scheidet Zimmtaldehyd ab. DUMAS u. PELIGOT. Das so abgeschiedene Oel betrachtet MULDER als ein vom ursprünglichen Zimmtöl verschiedenes Zersetzungsproduct. 3. Löst sich in *Vitriolöl* mit gelber Farbe, Wasserzusatz macht die Lösung milchig und fällt Zimmtsäure. 4. Löst sich in *Salzsäure*, Wasser scheidet farbloses Oel ab. 5. Wird durch wässriges *Ammoniak* unter Abscheidung von Oel zerlegt; Ammoniakgas bildet unter Wärmeentwicklung rothes harziges Product, das sich nicht in Wasser, aber in Weingeist löst. 6. Concentrirte *Kalilauge* löst es zur rothbraunen Flüssigkeit, die durch Essigsäure entfärbt wird. Schwache Kalilauge scheidet gelbes Oel ab. MULDER.

Salpetersaures Zimmtaldehyd löst sich in kochendem Weingeist reichlicher als in kaltem und schiefst aus der heifsen Lösung in Krystallkörnern an. Löst sich in Aether. MULDER.

Mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak. Zimmtaldehyd löst sich reichlich in wässrigem zweifach-schwefligsauren Ammoniak, ölartige, nach einiger Zeit krystallisch erstarrende Flüssigkeit bildend. — Zimmtöl (aus *Cassia)* wird beim Schütteln mit concentrirtem zweifach-schwefligsauren Ammoniak emulsionsartig, entwickelt Wärme, scheidet Oeltropfen auf der Oberfläche aus, die keinen Zimmtaldehyd mehr enthalten, während die Lösung bei starker Concentration Krystalle der Verbindung ausscheidet. BERTAGNINI. Cassiaöl erstarrt mit concentrirtem zweifach-schwefligsauren Ammoniak bald zum gelben Krystallbrei, der die dem Zimmtaldehyd im Cassiaöl beigemengten Substanzen eingeschlossen enthält. Diese können durch Auspressen nur zum Theil, durch Umkrystallisiren der Verbindung aus Wasser oder Weingeist nur mit Verlust an Material und unter theilweiser Zersetzung, wohl aber durch Waschen mit 80 bis 90-procentigem Weingeist entfernt werden. GÖSSMANN.

Verändert sich selbst in verschlossenen Gefäfsen rasch und wird dunkelbraun. GÖSSMANN. Liefert beim Destilliren mit Kalkhydrat wässriges ammoniakalisches Destillat und dunkelgelbes, bei zu starkem Erhitzen dunkelbraunes Oel, aus Fune und anderen Kohlenwasserstoffen, Zimmtaldehyd und Triphenylamin (oder Bicinnamylamin, KR.) bestehend. GÖSSMANN.

Mit zweifach-schwefligsaurem Kali. Oel aus Ceylon- oder chinesischem Zimmt entwickelt beim Schütteln mit 3 bis 4 Maafs einer Lösung von zweifach-schwefligsaurem Kali von 28 bis 30 B. Wärme und bildet feste, schuppige, krystallische Masse, die man von der Mutterlauge befreit, auf einem Trichter trocknet, pulvert und mit Weingeist wäscht, so lange derselbe gefärbt abläuft und beim Verdunsten Rückstand lässt, dann aus kochendem Weingeist umkrystallisirt.

Schöne, silberglänzende, zusammengewachsene Schuppen. Fast geruchlos. Luftbeständig.

Zersetzungen. 1. Entwickelt beim Erhitzen im Röhrchen Wasser, schweflige Säure und Zimmtaldehyd, das in Berührung mit der Luft bald in Zimmtsäure übergeht. 2. Wird durch Erwärmen der wässrigen Lösung, oder durch Zusatz von Säuren zersetzt, entwickelt schweflige Säure und Zimmtaldehyd. Wird beim Kochen der weingeistigen Lösung theilweise zersetzt. 3. Wird durch *Iod* und *Brom* in wässriger Lösung ohne Färbung in Schwefelsäure und Zimmtaldehyd zerlegt. Ueberschüssiges Brom bildet eine feste, in warmem Wasser schmelzbare, schwach gewürzhaft riechende Substanz. 4. Wird beim Eintragen in concentrirte *Salpetersäure* in Schwefelsäure und salpetersaures Zimmtaldehyd verwandelt. — Löst sich in kaltem Wasser. Löst sich durchaus nicht in concentrirten Lösungen der schwefligsauren Alkalien. Löst sich wenig in kaltem, leicht in warmem Weingeist, die Lösung gesteht beim Erkalten zur Krystallmasse. Löst sich nicht in Aether. Bertagnini.

Mit zweifach-schwefligsaurem Natron. Zimmtöl erwärmt sich beim Erhitzen mit wässrigem zweifach-schwefligsauren Natron von 37° Baum. und bildet sogleich faserig-krystallische Masse. Diese wird bald nach einigen Minuten, bald nach längerer Zeit vollständig flüssig, bildet zwei Schichten, eine obere Oelschicht, weniger betragend als das angewandte Zimmtöl (wohl aus den flüchtigen, dem Zimmtaldehyd beigemengten Oelen bestehend, da sie nicht durch zweifach-schwefligsaure Alkalien oder durch Salpetersäure fest wird), und eine untere Schicht, welche bei freiwilligem Verdunsten neben schwefelsaurem Natron undurchsichtige, krystallische Warzen langsam absetzt (wohl die Verbindung des Zimmtaldehyds mit saurem schwefligsauren Natron). — Löst sich in siedendem Weingeist, beim Erkalten in langen, dünnen, kugelförmig gruppirten Nadeln sich ausscheidend. Bertagnini.

Harze aus Zimmtöl.

Mulder. *J. pr. Ch.* 18, 385; *Ann. Pharm.* 34, 149.

1. Durch Einwirkung der Luft auf das Zimmtöl entstandene Harze.

Darstellung. Aus dem bei der Destillation von sehr altem Zimmtöl (VI, 616) mit Salzwasser in der Retorte bleibenden Rückstand, der Kochsalz, Zimmtsäure und zwei Harze enthält, zieht kaltes Wasser das Kochsalz, dann kochendes die Zimmtsäure aus und lässt die Harze zurück. Kochender Weingeist löst sie auf und setzt beim Erkalten β Harz als gelbbraunes Pulver ab, von dem der Rest durch wiederholtes Einengen und Erkälten der rothbraunen Flüssigkeit abgeschieden wird. Die übrige Lösung läfst beim Verdunsten α Harz.

α. Leicht in kaltem Weingeist lösliches Harz.

Rothbraun, durchsichtig, sehr spröde. Schmilzt bei 60°.

Berechnung nach Mulder.			Mulder.
30 C	180	79,29	78,33
15 H	15	6,61	6,49
4 O	32	14,10	15,28
$C^{30}H^{15}O^{4}$	227	100,00	100,00

War vor der Analyse einige Stunden bei 100° geschmolzen.

Wird durch erhitzte *Salpetersäure* zersetzt. Löst sich bei 25° in *Vitriolöl* mit rothbrauner Farbe, durch Wasser unzersetzt fällbar. Löst sich nicht in concentrirter *Salzsäure* und in *Ammoniak*. Löst sich langsam in kochendem Kali.

Löst sich leicht in kaltem Weingeist mit rothbrauner Farbe, durch Essigsäure in gelben Flocken fällbar. Löst sich leicht in Aether, Terpenthinöl und Olivenöl mit rother Farbe.

β. Nur in heifsem Weingeist lösliches Harz.

Fällt aus der heifsen Lösung als zimmtbraunes Pulver nieder. (Bildet sich in der Zimmtrinde und trägt durch seine Entstehung zur Färbung derselben hauptsächlich bei.)

Leichter als Wasser. Schmilzt bei 145° zum rothbraunen Harze, welches nach dem Pulvern dieselben Eigenschaften hat wie das ungeschmolzene Harz.

Berechnung nach Mulder.			Mulder. Bei 100° Mittel.
12 C	72	84,71	83,45
5 H	5	5,88	6,06
O	8	9,41	10,49
$C^{12}H^5O$	85	100,00	100,00

Wird durch warme *Salpetersäure* unter Gasentwicklung entfärbt. Löst sich in *Vitriolöl* mit schwarzer Farbe, durch Wasser unverändert fällbar. Verändert und löst sich nicht in kochender *Salzsäure*. Löst sich nicht in *Ammoniak*, kaum in *Kali*. Die kochende weingeistige Lösung wird durch kochende weingeistige *Bleizucker*lösung nicht gefällt, beim Erkalten scheidet sich das Harz bleifrei aus.

Löst sich sehr wenig in kaltem, leicht in kochendem Weingeist und in Aether.

2. Durch rauchende *Salpetersäure*, in die man 1 Drachme Cassiaöl trägt, entstandenes Harz. Darstellung VI, 616.

Die Harzmasse gut mit Wasser erschöpft, in heifsem Weingeist gelöst, läfst beim Erkalten braune Flocken von *β* Harz fallen, während α Harz mit rothbrauner Farbe gelöst bleibt und durch Verdunsten der Lösung erhalten wird.

α Harz. Schwerer als Wasser.

Berechnung nach Mulder.			Mulder.
18 C	108	69,68	69,09
7 H	7	4,52	4,44
5 O	40	25,80	26,47
$C^{18}H^7O^5$	155	100,00	100,00

Wird nicht durch kalte, aber durch warme Salpetersäure unter Gasentwicklung zersetzt. Löst sich in kaltem Vitriolöl mit rothbrauner Farbe. Löst sich nicht in Ammoniak, leicht in Kali mit rothbrauner Farbe, durch Schwefelsäure unverändert fällbar. Wird in weingeistiger Lösung nicht durch Bleizucker gefällt. Löst sich in Weingeist und Aether.

3. Durch *Vitriolöl* entstandene Harze. Vergl. VI, 616.

α. In kaltem Weingeist lösliches Harz.

Wird durch nochmaliges Auflösen in kaltem Weingeist von allem *β* Harz befreit.

Rothbraun, ein wenig durchsichtig. Schmilzt bei 90°.

Berechnung nach Mulder.			Mulder. Bei 100° geschmolzen.
30 C	180	85,31	84,38
15 H	15	7,11	7,26
2 O	16	7,58	8,36
$C^{30}H^{15}O^2$	211	100,00	100,00

Wird durch kochende *Salpetersäure* schwierig zersetzt. Löst sich in warmem *Vitriolöl* mit schön violetter Farbe, durch Wasser farblos fällbar.

Löst sich nicht in kochender Salzsäure, in Ammoniak und Kali. Löst sich in kaltem Weingeist und Aether mit rothbrauner Farbe; in Terpenthinöl und Olivenöl mit rother Farbe.

β. Nicht in Weingeist lösliches Harz.

Orangefarbenes Pulver. Schmilzt noch nicht bei 300°.

Berechnung nach MULDER.			MULDER. Bei 100° getrocknet. Mittel.
30 C	180	88,66	87,33
15 H	15	7,39	7,23
O	8	3,95	5,44
$C^{30}H^{15}O$	203	100,00	100,00

Löst sich in gelinde erwärmtem *Vitriolöl* mit blau violetter Farbe. Wird durch kochende *Salpetersäure* ohne Auflösung zersetzt. Löst sich nicht in kochender Salzsäure, in Ammoniak oder Kali. Löst sich nicht in kochendem Weingeist, sehr leicht in kaltem Aether. Löst sich in Terpenthinöl und Olivenöl mit rother Farbe.

4. Durch *Salzsäure* entstandene Harze. Vergl. VI, 616.

α Harz. Wird durch Erwärmen auf 140°, so lange es noch Geruch entwickelt, vom anhängenden Oel befreit.

Schön rothbraun, durchsichtig, spröde, schmilzt bei 85°.

Berechnung nach MULDER.			MULDER.
14 C	84	85,71	84,58
6 H	6	6,12	6,25
O	8	8,17	9,17
$C^{14}H^6O$	98	100,00	100,00

Kochende *Salpetersäure* zersetzt es, sich gelb färbend. Kaltes *Vitriolöl* löst es mit violettrother Farbe, beim gelinden Erwärmen mit blutrother. Löst sich nicht in kochender *Salzsäure*, nicht in Ammoniak oder Kali. Löst sich leicht in kaltem Weingeist und Aether. Löst sich mit blutrother Farbe in Terpenthinöl und Olivenöl.

β Harz. Ist vom anhängenden Oel durch Erwärmen auf 140° zu befreien.

Rothbraunes Pulver, nach dem Auflösen in Aether und Abdampfen dunkelbraun, nach dem Erwärmen auf 140° dunkelbraun, glänzend, dem Wasserblei ähnlich. Schmilzt bei 160°.

Berechnung nach MULDER.			MULDER. Bei 140° getrocknet. Mittel.
20 C	120	88,23	87,25
8 H	8	5,88	5,72
O	8	5,89	7,03
$C^{20}H^8O$	136	100,00	100,00

Wird durch *Salpetersäure* in der Hitze zersetzt, ohne vorher gelöst zu werden. Wird durch *Vitriolöl* bei 50° mit rothbrauner Farbe gelöst. Wird durch kochende Salzsäure, durch Ammoniak und Kali nicht gelöst oder verändert. Löst sich nicht in kaltem, wenig in kochendem Weingeist, scheidet sich beim Erkalten als dunkelgelbes Pulver ab. Löst sich leicht in Aether mit rothbrauner, in Terpenthinöl und Olivenöl mit brauner Farbe.

5. Durch *Ammoniak* entstandenes Harz. Vergl. VI, 617.

Scheidet sich aus Weingeist in gelben Flocken ab. Schmilzt bei 150° zur rothbraunen Masse, ist dem *β* Harz, welches durch Luft aus Zimmtöl erzeugt wird, ähnlich, doch verschieden.

Berechnung nach MULDER.			MULDER. Mittel.
14 C	84	85,71	84,74
6 H	6	6,12	5,87
O	8	8,17	9,39
$C^{14}H^6O$	98	100,00	100.00

Hat also dieselbe Zusammensetzung, wie das durch Salzsäure erzeugte β Harz.

Kalte *Salpetersäure* löst es nicht, kochende färbt es roth und löst es unter Gasentwickelung zur gelben Flüssigkeit. Löst sich in *Vitriolöl* mit hellbrauner Farbe, durch Wasser unzersetzt fällbar. Kochende *Salzsäure* färbt es dunkelbraun, ohne es zu lösen. Löst und verändert sich nicht in kochendem Ammoniak und Kali. Löst sich nicht in kaltem, aber in kochendem Weingeist. Löst sich in Aether.

Verbindung von Iod, Iodkalium und Zimmtöl.

APJOHN (1838) *Lond. Ed. Mag. J.* 13, 113; *J. pr. Chem.* 15, 168; *Ann. Pharm.* 28, 314.
DESPAN. *J. Pharm.* 26, 207.
OSWALD. *N. Br. Arch.* 70, 149; *Pharm. Centralbl.* 1852, 924.

Bildung und Darstellung. Man erkältet 1 Gallone Zimmtwasser, das aus 1 Pfd. Cassiazimmt mit 2 Gallonen Wasser destillirt ist, auf 0° und fügt eine Lösung von 4 Unzen Iodkalium und 40 Gräns Iod hinzu. Das Gemisch wird sogleich trübe und gibt gelblichen Niederschlag, der rasch krystallisch wird. Man decanthirt die Flüssigkeit, welche kein Zimmtöl und Iod mehr enthält, bringt die Krystalle auf ein Filter und legt dieses nach dem Ablaufen auf ein Stück Kreide, wo die Krystalle durch Einsaugen der Flüssigkeit bald trocknen. Man erhält 60 Gräns. (Zum Gelingen ist eine Temperatur von 0° erforderlich, bei 4—5° erhält man nur eine geringe Menge braunes Pulver, das erst in der Kälte krystallisch wird.) APJOHN.

DESPAN wendet auf 1 Th. Iod 26 Th. Iodkalium und 1860 Th. Zimmtwasser an und sammelt die nach 12 Stunden ausgeschiedenen Krystalle. OSWALD löst 2 Gran Iod und 1 Drachme Iodkalium in 3 Unzen Zimmtwasser, und erhält 1 Gran Krystalle. Bei weniger Iodkalium scheidet sich Oel ab, das durch Iodkalium krystallisch wird. Die Lösung von Zimmtöl in wenig Weingeist scheidet mit Wasser, Iod und Iodkalium versetzt nur Oel, keine Krystalle aus. OSWALD.

Eigenschaften. Goldgelbe oder braune, 4seitige Nadeln mit Metallglanz. Schmeckt brennend, stechend, wie Zimmtöl, zugleich nach Iod, APJOHN, süfslich, DESPAN, und nach Zimmt, OSWALD. Riecht nach Zimmt. DESPAN, OSWALD. Schmilzt bei 28°, APJOHN, bei sehr niedriger Temperatur, DESPAN, OSWALD, zur dunklen Flüssigkeit, gesteht beim Erkalten unverändert. APJOHN, DESPAN. Verdunstet auf Papier bei 10° in 24 Stunden völlig.

Berechnung nach APJOHN.			APJOHN.
KJ	166,2	12,43	12,55
3 J	381	28,33	28,14
108 C	648	48,36	49,62
48 H	48	3,58	4,07
12 O	96	7,20	5,82
$KJ,3J,6(C^{18}H^8O^2)$	1339,2	100,00	100,00

Vielleicht enthielt die Verbindung das Iodkalium nur anhängend, da sie nach DESPAN vollständig flüchtig ist. Früher fand APJOHN mehr Iod.

Zersetzungen. 1. Brennt auf Platinblech mit Geruch nach Zimmt, dann nach Iod und läfst wenig zuletzt verbrennende Kohle. DESPAN.

2. Entwickelt über den Schmelzpunkt erhitzt Ioddämpfe, Geruch nach Zimmtöl und läfst Kohle und Iodkalium. APJOHN.

Entwickelt beim Destilliren braunrothe Dämpfe, welche sich im oberen Theile der Retorte zu schwarzrothen Tropfen verdichten, später violette Dämpfe; es geht dunkelrothes Oel über, das nach Zimmt riecht und süss schmeckt, während wenig Kohle zurückbleibt. DESPAN.

3. *Wasser* zersetzt die Verbindung, zieht Iodkalium aus und scheidet schwarze Oeltropfen aus. APJOHN, DESPAN. Wasser von 0° wirkt langsamer, bei Gehalt an Iodkalium nicht zersetzend. APJOHN.

4. Wird, durch Kali zerlegt, unter Bildung von Iodkalium, iodsaurem Kali und freiem Zimmtöl. Destillirt man die Krystalle mit 1 At. verdünnter Lauge, so geht ein Zimmtwasser über, das mit Iod und Iodkalium keine Krystalle mehr hervorbringt, einen etwas andern Geruch hat wie gewöhnliches Zimmtwasser und Lackmus röthet. APJOHN.

5. Wird, wenn es in Wasser, Weingeist oder Aether gelöst ist, durch Zink, Eisenfeile oder Quecksilber in Iodmetall und Zimmtöl zerlegt. APJOHN.

Verbindungen. (Löst sich leicht in kaltem Wasser. OSWALD. Vergl. ob.)

Wird in wässriger Lösung durch Ammoniak weifs gefällt. OSWALD.

Löst sich leicht in Weingeist und Aether, daraus bei freiwilligem Verdunsten unverändert krystallisirend. Diese Lösungen färben Stärkemehl blau, APJOHN, röthlich-braun, OSWALD.

Zimmtsäure.

$C^{18}H^{8}O^{4}=C^{18}H^{8},O^{4}$.

DUMAS u. PELIGOT. *Ann. Ch. Phys.* 57, 305; *J. pr. Ch.* 3, 57; *Ann. Pharm.* 14, 86.
MULDER. *Pogg.* 41, 398. — *J. pr. Ch.* 18, 253 u. 391; *Ann. Pharm.* 34, 371. — *J. pr. Ch.* 19, 363.
PLANTAMOUR. *Ann. Pharm.* 30, 341.
MARCHAND. *J. pr. Ch.* 16, 60; 18, 253.
C. SIMON. *Ann. Pharm.* 31, 265. — *N. Br. Arch.* 29, 182.
ERDMANN u. MARCHAND. *J. pr. Ch.* 17, 176.
FREMY. *Compt. rend.* 7, 250; *J. pr. Chem.* 16, 59. — *Ann. Ch. Phys.* 70, 187; *J. pr. Ch.* 18, 230; *Ann. Pharm.* 30, 330.
HERZOG. *N. Br. Arch.* 20, 159; 23, 17. — *J. pr. Ch.* 29, 51.
MITSCHERLICH. *J. pr. Chem.* 22, 192. — *N. Ann. Ch. Phys.* 4, 73; 7, 5
DUMAS u. STASS. *N. Ann. Ch. Phys.* 1, 53.
STENHOUSE. *Phil. Mag. J.* 19, 38; *J. pr. Ch.* 26, 126. — *Phil. Mag. J.* 27, 130; *Ann. Pharm.* 55, 3. — *Ann. Pharm.* 57, 79; *Phil. Mag. J.* 27, 366; *J. pr. Ch.* 37, 288.
E. KOPP. *Compt. rend.* 21, 1376; *J. pr. Chem.* 27, 280. — *Compt. rend.* 24, 614; *N. J. Pharm.* 11, 426; *J. pr. Ch.* 41, 425. — *Compt. chim.* 1849, 146. — 1850, 140.
HEMPEL. *Ann. Pharm.* 59, 316.
CAHOURS. *Compt. rend.* 22, 846; *Ann. Pharm.* 60, 254. — *N. Ann. Ch. Phys.* 23, 341; *J. pr. Ch.* 45, 140; *Ann. Pharm.* 70, 42.
SCHABUS. *Wien. Acad. Ber.* 1850, 2, 206.
CHIOZZA. *N. Ann. Ch. Phys.* 39, 439; *J. pr. Ch.* 61, 235; *Ann. Pharm.* 86, 264.
J. LÖWE. *J. pr. Chem.* 66, 188.
PIRIA. *Ann. Pharm.* 100, 104.
BERTAGNINI. *Nuov. Chim.* 4, 46; *Ann. Pharm.* 100,125.

Zimmtsäure. Cinnamylsäure. Acide cinnamique.

TROMMSDORFF (Alm. 1780, 17) erwähnt zuerst, dafs über Zimmt destillirtes Wasser nach halbjährigem Aufbewahren krystallisirtes Zimmtsalz abgesetzt

DUMESNIL (1817, *Schw.* 21, 224), HENKEL (*Repert.* 4, 383), BUCHNER (*Repert.* 6, 1; 8,184), und BOLLAERT (*Quart. J. of. Sc.* 18, 319) beobachteten die Absonderung fester Krystallmassen aus Zimmtöl, welche sie für Benzoesäure erklärten, während TURNER sie für Campher hielt und BOULLAY (*J. Pharm.* 14, 499) für identisch oder verwandt mit den Krystallen aus Nelkenöl. BIZIO (1826, *Brugn. Biorn.* 19, 364) erklärte die im Zimmtöl erzeugte Säure für verschieden von der Benzoesäure, auf Grund ihres Verhaltens gegen Vitriolöl und gegen Salpetersäure, aber erst DUMAS u. PELIGOT erwiesen 1834 ihre Eigenthümlichkeit und stellten ihre Zusammensetzung fest, worauf auch die Säure im Peru- und Tolubalsam und im flüssigen Storax von BUCHNER (*Repert.* 55, 210), FREMY, PLANTAMOUR und MARCHAND als Zimmtsäure erkannt wurde, welche BONASTRE, HERBERGER (*Repert.* 55, 210) und SIMON für Benzoesäure gehalten hatten. — Die zimmtsauren Salze wurden vorzüglich von HERZOG 1839 untersucht, welcher auch den Zimmtvinester zuerst darstellte.

Vorkommen. Scheidet sich aus Zimmtwasser beim Aufbewahren. TROMMSDORFF, STOOKMANN (*N. Tr.* 14, 237), DUMAS u. PELIGOT. Desgleichen aus Zimmtöl. DUMESNIL, HENKEL, BUCHNER, BIZIO, BOULLAY, DUMAS u. PELIGOT.

Findet sich im Absatz des Perubalsam; HERBERGER, im Balsam selbst und im Tolubalsam, FREMY, PLANTAMOUR. Im flüchtigen Storax. BONASTRE, SIMON, ERDMANN, u. MARCHAND.

Bildung. 1. Zimmtaldehyd oxydirt sich der Luft oder dem Sauerstoff dargeboten zu Zimmtsäure, DUMAS u. PELIGOT; dabei entsteht zugleich ein Harz. MULDER. 2. Styron wird durch oxydirende Substanzen in Zimmtsäure verwandelt (VI, 614). 3) Gleiche Atome Bittermandelöl und Chloracetyl im zugeschmolzenen Rohr 20—24 Stunden auf 120 — 130° erhitzt (bei 200° würden secundäre Producte entstehen), liefern Salzsäure und Zimmtsäure, aus der rückständigen zähen Masse mit ammoniakhaltigem Wasser auszuziehen. BERTAGNINI. 4. Cinnameïn zerfällt beim Kochen mit concentrirter Kalilauge in zimmtsaures Kali und Peruvin (VI, 640) FREMY, PLANTAMOUR. 5. Styracin verwandelt sich mit schmelzendem Kali unter Wasserstoffentwicklung in zimmtsaures Kali, FREMY, beim Kochen mit Kalilauge in zimmtsaures Kali und Styron. SIMON.

Darstellung. I. Aus dem in alten bleiernen Originalgefäfsen, worin Zimmtcassiaöl versandt wurde, sich findenden Absatz, welcher aus zimmtsaurem Bleioxyd mit Zimmtsäure, Harz und Zimmtöl besteht. — Man löst den Absatz in Weingeist, filtrirt vom zimmtsauren Bleioxyd ab und entfernt aus dem Filtrate den Weingeist durch Destillation, worauf die Zimmtsäure aus dem Oele bald herauskrystallisirt, durch Behandeln mit kohlensaurem Natron und Fällen zu reinigen. Das rückbleibende zimmtsaure Bleioxyd wird mit kohlensaurem Natron gekocht, vom kohlensauren Bleioxyd abfiltrirt und die Zimmtsäure durch verdünnte Schwefelsäure in silberglänzenden Blättchen gefällt. Diese werden gewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt. HERZOG. DUMAS u. PELIGOT lösen den krystallischen Absatz aus Zimmtöl in kochendem Wasser und bringen das Filtrat zur Krystallisation.

II. *Aus Storax liquida.* — Man destillirt flüssigen Storax mit Wasser und $^1/_2$ bis $^7/_{10}$ Theilen krystallisirtem kohlensauren Natron, wobei Styrol übergeht, filtrirt die rückständige wässrige Flüssigkeit vom Harz ab, versetzt das Filtrat zuerst mit so viel Schwefelsäure, dafs ganz wenig Zimmtsäure nebst dem gelösten Harz herausfällt,

dann das Filtrat mit überschüssiger Schwefelsäure, wo schon ziemlich weifse Säure niederfällt. Man löst sie in viel Wasser und möglichst wenig kohlensaurem Natron, fällt wieder zuerst mit wenig, dann das Filtrat mit überschüssiger Schwefelsäure, wodurch weifser Niederschlag entsteht. Dieser wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und in Weingeist gelöst, bei dessen freiwilligem Verdunsten ganz weifse, sehr grofse Krystalle anschiefsen. E. SIMON. ERDMANN u. MARCHAND reinigen die Säure durch Destilliren, Auspressen zwischen mit Weingeist befeuchtetem Papier und wiederholtes Krystallisiren. HERZOG kocht flüssigen Storax mit 2 Th. Wasser und so viel Kali, dafs deutliche alkalische Reaction eintritt, eine Stunde, verdünnt mit Wasser, giefst nach dem Absitzen ab, wäscht den Rückstand noch einige Male mit Wasser, seiht alles durch Leinen, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure, so lange noch Trübung entsteht, kocht dann im Zinnkessel stark und filtrirt heifs, wo Harz zurückbleibt und beim Erkalten die Zimmtsäure krystallisirt. Diese wird auf dem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, erst aus kochendem Wasser, dann aus Weingeist umkrystallisirt. (Die Ausbeute ist sehr verschieden; 1 Pfd. Storax liefert 6 Drachmen bis 1 Unze Säure, der rückständige Storax liefert bei nochmaligem Auskochen mit kalihaltendem Wasser nur noch sehr wenig Säure.) HERZOG. Auch HEMPEL kocht mit überschüssiger Kalilauge aus, da kohlens. Alkali den Storax nicht völlig erschöpft, fällt wie SIMON durch wenig Säure zuerst das Harz mit etwas Zimmtsäure, dann durch überschüssige Salzsäure die reinere Zimmtsäure, die Er durch Umkrystallisiren aus Wasser völlig rein erhält. So liefert 1 Pfd. Storax 2 Unzen Zimmtsäure.

LÖWE übergiefst flüssigen Storax mit concentrirter Lösung von kohlensaurem Natron, fügt hinreichend Kalkhydrat hinzu, kocht 8 Stunden unter Ersatz des Verdunsteten, decanthirt, wäscht den Rückstand aus, wiederholt diese Operation viermal, fällt die vereinigten Flüssigkeiten durch Salzsäure, sammelt und prefst die niedergefallene Säure, löst sie in kohlensaurem Natron, fällt wieder mit Salzsäure und erhält so 15 Lth. trockne Zimmtsäure aus 2 Pfd. Storax.

III. *Aus Perubalsam.* — Wird der schmierige Absatz, der sich beim Aufbewahren des Perubalsams ablagert, in warmem Weingeist gelöst und das Filtrat in einem hohen und engen Cylinder unter Wasser geschichtet, so scheiden sich aus der hellbraunen Flüssigkeit nach einigen Tagen fast reine Zimmtsäurekrystalle aus. HERBERGER. — Man kocht Perubalsam mit dicker Kalkmilch, filtrirt, erschöpft das rückständige Magma noch 3—4mal mit kochendem Wasser und filtrirt. Auf dem Filter bleibt Harz, dem Cinnamein hartnäckig anhängt. Das Filtrat setzt beim Erkalten fast weifse, lockere Krystallmassen ab. Diese durch Salzsäure zersetzt, liefern fast reine Zimmtsäure, die entweder durch Destillation, oder durch Lösen in Ammoniak, Filtriren und heifses Fällen mit Salzsäure völlig rein erhalten wird. E. KOPP. Man verfährt wie beim Storax, nach VI, 625, 1. SIMON.

IV. *Aus Tolubalsam.* — Man kocht Tolubalsam 6—7mal mit immer schwächeren Lösungen von kohlensaurem Natron (blofs die letzten

Auskochungen enthalten auch ein wenig Benzoesäure, durch Wirkung des Alkalis auf die Harze gebildet), dampft die alkalischen Decocte stark ab, zersetzt sie kochend durch Salzsäure, wo die meiste Zimmtsäure zu einem braunen Harz zusammenschmilzt und nur wenig beim Erkalten herauskrystallisirt. Man presst letztere aus, pulvert das Harz, löst beide in Ammoniak, das mit 2 Th. Wasser verdünnt und auf 80° erhitzt ist. Hierbei bleibt das meiste Harz ungelöst. Man filtrirt, kocht den Rückstand mit Wasser aus, dampft die sämmtlichen sehr braunen Flüssigkeiten ab, zersetzt sie kochend durch Salzsäure, wo wieder die meiste Säure schmilzt, während der Rest beim Erkalten in fast weifsen Krystallschuppen anschiefst, die man auspresst und mit wenig kaltem Wasser wäscht. Ebenso wäscht man die geschmolzene Säure mit wenig Wasser. Sämmtliche Säure wird in einer mit Papier bedeckten Porzellanschale bis zur Entfernung alles Wassers erwärmt, wobei sich selbst bei 200° nur wenig Säure sublimirt, der geschmolzene Rückstand gestofsen und destillirt. Es geht reine Zimmtsäure als farblose, klare, das Licht stark brechende Flüssigkeit über, welche zur weifsen, dem Stearin ähnlichen Krystallmasse erstarrt, zuletzt erheben sich gelbliche Dämpfe, die in gewechselter Vorlage aufgefangen zu gelblicher, mit den brenzlichen Oelen des Harzes verunreinigter Säure erstarren, und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser rein zu erhalten sind. E. Kopp.

Eigenschaften. Krystallisirt aus Weingeist in farblosen, durchsichtigen Säulen des 2- u. 1-gliedrigen Systems, dem Gyps ähnlich. Blätterdurchgang parallel mit der Endfläche der 2ten Nebenaxe $\infty a : b : \infty c$ und $\frac{1}{2}$ Octaëderfläche : $\frac{1}{2}$ (a : b : c) mit stumpferem Winkel als die Säule der Hauptaxe. Hauptdimension ist die Richtung der ersten Nebenaxe: a. Krystallisirt aus Wasser in demselben System mit demselben blättrigen Bruch, die Richtung der 2ten Nebenaxe ist am schwächsten, so dass dadurch rhombische Tafeln entstehen. Herzog. Krystallisirt in durchsichtigen, 6seitigen Säulen mit 2 breiteren Flächen, Buchner, Stookmann, aus Weingeist beim freiwilligen Verdunsten in schönen, platten, schiefen, rectangulären Säulen. E. Kopp. Farblose, perlglänzende Blättchen. Dumas u. Peligot. Schiefe, rectanguläre Säulen, durch Abstumpfung der gleichnamigen Grundkanten zugespitzt. Aus concentrirten Lösungen in ziemlich langen Nadeln mit undeutlichen Flächen krystallisirend, Wackenroder. — Fig. 87 ohne i und h. $\alpha : t = 107°23'$; $\alpha : u = 106°25'$; $\alpha : u$ nach hinten $96°2'$, $u' : u = 99°6'$, $u : u'$ nach hinten $80°54'$; $u : t = 130°27'$. Spaltbar nach t. Fettglänzend, auf t perlglänzend. Schabus (*Wien. Acad. Ber.* 1850, 2, 206). $u' : u = 98°44'$ und 97°, $\alpha : \alpha = 146°$. G. Rose (*Ann. Pharm.* 31, 269). Schmilzt in der Hitze, Bizio, bei 120°, Dumas u. Peligot, 137° Herzog, 129° E. Kopp, zum Oel, erstarrt bei 135° Herzog, zur spiefsigen Masse. Dumesnil. Kocht bei 293° bei 0,755 M. Luftdruck, Dumas u. Peligot; bei 290°, Herzog, bei 300—304°, E. Kopp, und verflüchtigt sich völlig unzersetzt in stechenden, Husten erregenden Dämpfen. Dumas u. Peligot. Lässt sich bei gelindem Erhitzen in glänzenden Blättchen sublimiren. (Beim Schmelzen auf Papier entstehen Fettflecke. Henkel.) Spec. Gew. 1,195 Schabus; 1,245 E. Kopp. Geruchlos, Bizio, Herzog; riecht schwach nach

Zimmt, DUMESNIL, BUCHNER, gewürzhaft, SCHABUS. Zähe wie Gips. DUMESNIL. Geschmacklos, BIZIO, schmeckt schwach nach Zimmt, BUCHNER, weder sauer noch alkalisch, DUMESNIL, süfslich, brennend und stechend, TROMMSDORFF, HENKEL, HERBERGER, anfangs gar nicht, dann sehr wenig kratzend. SCHABUS. Röthet Lackmus.

			DUMAS u. PELIGOT. Mittel.	MULDER. Mittel.	FREMY.	HERZOG.
18 C	108	72,97	72,43	72,59	72,58	72,39
8 H	8	5,41	5,67	5,61	5,64	5,59
4 O	32	21,62	21,90	21,80	21,78	22,02
$C^{18}H^{8}O^{4}$	148	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	ERDMANN u. MARCHAND. Im Vac. bei 100° getr.	CAHOURS.	E. KOPP. Destillirt u. geschmolzen.
18 C	72,93	72,73	72,94
8 H	5,43	5,46	5,36
4 O	21,64	21,81	21,70
$C^{18}H^{8}O^{4}$	100,00	100,00	100,00

DUMAS u. PELIGOT analysirten die Säure aus Zimmtöl, FREMY die aus Cinnaměin, ERDMANN u. MARCHAND die Säure aus flüssigem Storax, E. KOPP die aus Tolubalsam.

Zersetzungen. 1. Bei der jedesmaligen Destillation der Säure entsteht eine Spur riechender öliger Materie, aber die hiervon durch Krystallisation aus Weingeist befreite Säure hat keine Veränderung erlitten. FREMY. 2. Die Zimmtsäure verbrennt auf glühendem Platinblech oder an der Lichtflamme mit rufsender Flamme. HENKEL, BIZIO, HERBERGER, HERZOG. Auf glühenden Kohlen verdampft sie ohne Flamme mit starkem beifsenden Rauch. HENKEL. 3. Kaltes *Vitriolöl* färbt die Säure gelb, löst sie sodann unter Wärmeentwicklung zur klaren, bräunlichen Flüssigkeit, die bei Wasserzusatz nur sehr wenig braunweifses Pulver abscheidet. *Wasserfreie Schwefelsäure* zersetzt die Säure sogleich, scheidet Kohle ab und entwickelt nach Benzoe riechenden Dampf. In beiden Fällen entsteht Zimmtschwefelsäure. HERZOG. 4. Zimmtsäure schmilzt mit überschüssigem *Iod* beim Erwärmen zur dunkelbraunen Masse. Diese mit Wasser erhitzt, lässt das überschüssige Iod verdampfen, beim Erkalten krystallisirt Iodzimmtsäure. HERZOG. 5. *Brom* über zimmtsaures Silberoxyd geleitet, bildet Bromzimmtsäure. HERZOG. 6. Leitet man *Chlor* im Tageslichte über trockne Zimmtsäure, so bildet sich ein zäher schmieriger Körper, der mit kohlensaurem Kali behandelt chlorbenzoesaures (chlorzimmtsaures, HERZOG) Kali bildet und weifses, chlorhaltendes Oel abscheidet. HERZOG. Dieselben Producte entstehen beim Einleiten von Chlor in wässrige Zimmtsäure in der Wärme, bei der Destillation von Zimmtsäure mit Chlorkalk, STENHOUSE, mit chlorsaurem Kali und Salzsäure. HOFMANN. Leitet man Chlor in die Lösung der Zimmtsäure in concentrirtem kohlensauren Natron, so entsteht Chlorzimmtsäure, beim Erwärmen unter heftiger Reaction das chlorhaltende Oel von STENHOUSE und Chlorbenzoesäure. E. KOPP. Wird durch *Chlorkalk*

in Bittermandelöl, dann in benzoesauren Kalk verwandelt, vielleicht entsteht dabei Ameisensäure, denn die Flüssigkeit fällt nach dem Neutralisiren aus salpetersaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxyd viel metallisches Silber oder Quecksilber. DUMAS u. PELIGOT. 7. *Concentrirte Salpetersäure* löst die Zimmtsäure leicht, bildet unter 60° ohne Gasentwicklung Nitrozimmtsäure, die dann krystallisirt, MITSCHERLICH, KOPP, bei stärkerem Erhitzen (oder beim freiwilligen Erwärmen, das erfolgt, wenn man mehr als 1 Th. Zimmtsäure auf 8 Th. Salpetersäure anwandte), bildet sich unter heftiger Zersetzung der Salpetersäure in Stickoxyd (Benzoesäure, KOPP, dann) Nitrobenzoesäure, MITSCHERLICH. Bei verdünnterer Salpetersäure wird zuerst Bittermandelöl erhalten, DUMAS u. PELIGOT, PLANTAMOUR, MULDER, HERZOG, SIMON, dann Benzoesäure, DUMAS u. PELIGOT, HERZOG, SIMON, MULDER; Nitrobenzoesäure mit gelbem Stoff verunreinigt, PLANTAMOUR, MULDER. Bei der Destillation mit rauchender Salpetersäure erhielt SIMON Bittermandelöl, im Rückstande Benzoesäure, Pikrinsäure und Harz. Das Destillat war blausäurefrei, aber enthielt Blausäure nach dem Rectificiren über Kochsalz.

8. Mit *Bleisuperoxyd* in wässriger Lösung gekocht, entwickelt die Zimmtsäure Geruch nach Bittermandelöl, zugleich wird das Bleisuperoxyd hellgelb und zum Theil in benzoesaures Bleioxyd umgewandelt. Dieses Verhalten dient zur Unterscheidung der Zimmtsäure von der Benzoesäure. STENHOUSE. 9. Liefert bei der Destillation mit *zweifach-chromsaurem Kali* und Schwefelsäure Bittermandelöl. SIMON. Schon in der Kälte tritt der Geruch nach Bittermandelöl auf. KOPP. 10. Liefert mit *Fünffach-Chlorphosphor* (und mit Dreifach-Chlorphosphor, BÉCHAMP) Chlorcinnamyl. CAHOURS. 11. Beim Schmelzen mit *Kalihydrat* entwickelt die Zimmtsäure Wasserstoffgas, bildet essigsaures und benzoesaures Kali, daneben wenig salicylsaures Kali, durch Einwirkung des Kalis auf die zuerst entstandene Benzoesäure gebildet ($C^{18}H^8O^4+2KO,HO=C^4H^3O^3,KO+C^{14}H^5O^3,KO+2H$). CHIOZZA. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge wird die Zimmtsäure nicht zersetzt. SIMON.

12. Bei der trocknen Destillation der zimmtsauren Alkalien oder der Zimmtsäure mit *Aetzbaryt* oder Kalk entsteht kohlensaures Salz, Cinnamen und Benzin. Vergl. VI, 378.

13. Zimmtsaurer *Kalk* liefert, mit *ameisensaurem Kalk* destillirt, Zimmtaldehyd. PIRIA.

Die Zersetzungen nach 6, 7 und 8 dienen zur Unterscheidung der Zimmtsäure von der Benzoesäure.

Verbindungen. Zimmtsäure löst sich sehr wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser. — Die wässrige Auflösung kann anhaltend gekocht werden, ohne dass Benzoesäure entsteht. DUMAS u. PELIGOT.

Zimmtsaure Salze. — Die zimmtsauren Salze sind in Wasser löslich, krystallisirbar, gleichen sehr den Salzen der Benzoesäure, DUMAS u. PELIGOT. Am wenigsten löslich ist das Silbersalz. Die schwerlöslichen lösen sich leichter in Wasser, das salzsaure oder salpetersaure Salze hält. Fast aus allen Lösungen der Salze fällen Säuren die

Zimmtsäure. Sie werden bei der trocknen Destillation zersetzt, wobei Bittermandelgeruch auftritt. Mit concentrirter Salpetersäure färben sie sich gelb, entwickeln Geruch nach Zimmtöl und Bittermandelöl. Sie färben sich mit Vitriolöl braun. Die Lösungen mit Manganoxydulsalzen vermischt, so dafs das zimmtsaure Salz vorwaltet, geben einen weifsen Niederschlag der bald gelblich und krystallisch wird. (Benzoesaure Salze geben keinen Niederschlag). Sie fällen Eisenoxydsalze gelb, nicht röthlich. Herzog.

Zimmtsaures Ammoniak. $C^{18}H^7O^3,NH^4O$. Man löst Zimmtsäure in warmem wässrigen Ammoniak, beim Erkalten gesteht die Flüssigkeit zur krystallischen Masse. Man giefst die Mutterlauge ab und trocknet das Salz zwischen Fliesspapier bei gewöhnlicher Temperatur. Zwei- und eingliedrige Krystalle, mit blättrigem Bruch parallel der Endfläche der zweiten Nebenaxe, dann zweitens parallel der schiefen Endfläche der Hauptaxe und drittens, aber undeutlicher, parallel der hinteren schiefen Endfläche. Richtung der Hauptaxe am stärksten entwickelt, die der beiden Nebenaxen (welcher? Gm.) sehr wenig. Farblos, geruchlos, schmeckt schwach stechend, hinterher kratzend. Luftbeständig.

Verliert in heifser Luft Ammoniak.

Schmilzt im Glasrohr, entwickelt Wasser, läfst kleine, stark irisirende Krystalle sublimiren, wohl eine Amidverbindung, und hinterläfst hellbraunes Harz.

Löst sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser, beim Kochen der Lösung bildet sich unter Ammoniakentwicklung ein saures Salz. Herzog.

Zimmtsaures Kali. Man trägt in kochende Kalilauge Zimmtsäure bis zur sauren Reaction und verdunstet zum Krystallisiren. Zuerst krystallisirt schwer lösliches *saures Salz*, dann das leichter lösliche neutrale. — *Neutral.* Krystallisirt dem Ammoniaksalz ähnlich. Luftbeständig. Schmilzt im Glasrohr erhitzt, verliert bei 120° 1 Atom Wasser, erträgt aber starke Hitze ohne Zersetzung. Löst sich leicht in heifsem Wasser. Herzog.

			Herzog.
KO	47,2	24,18	23,72
$C^{18}H^8O^4$	148	75,82	
$C^{18}H^7KO^4,+Aq$	195,2	100,00	

Zimmtsaures Natron. Man sättigt kohlensaures Natron mit Zimmtsäure und verdunstet zur Krystallisation Matte Krystalle des 2- und 1gliedrigen Systems, die undeutlichen Blätterdurchgang parallel der graden Endfläche der zweiten Nebenaxe zeigen. Die Flächen undeutlich ausgebildet, bis auf die grade Endfläche der ersten Nebenaxe und die vordere schiefe Endfläche. Hauptaxe vorherrschend. Verliert bei 110° 1 Atom Wasser. Herzog.

			Herzog.
NaO	31	17,31	17,05
$C^{18}H^8O^4$	148	82,69	
$C^{18}H^7NaO^4,Aq$	179	100,00	

Zimmtsaurer Baryt. Man fällt Chlorbaryum durch zimmtsaures Ammoniak. Weifser Niederschlag, der sich im Sonnenlichte in schöne, das Licht stark brechende Krystalle verwandelt. 2- und 1gliedrig, spaltbar nach der graden Endfläche der zweiten Nebenaxe. Verliert bei 100° 7,15 Proc. Wasser. Löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser, daraus krystallisirend. HERZOG.

		Krystalle.	HERZOG.
BaO	76,6	32,79	
$C^{18}H^7O^3$	139	59,51	
2HO	18	7,70	7,15
$C^{18}H^7BaO^4$,2Aq	233,6	100,00	

		Bei 100°.	HERZOG.
BaO	76,6	35,53	35,16
$C^{18}H^7O^3$	139	64,47	
$C^{18}H^7BaO^4$	215,6	100,00	

Zimmtsaurer Strontian. Wird wie das Barytsalz bereitet. Hat gleiche Eigenschaften und gleiche Krystallform. HERZOG.

Zimmtsaurer Kalk. 1. Kalkwasser fällt aus mäfsig concentrirtem zimmtsauren Ammoniak kleine Nadeln. 2. Salpetersaurer Kalk bewirkt in Lösungen des zimmtsauren Ammoniaks einen weifsen Niederschlag, der erst nach dem Auflösen in kochendem Wasser beim Erkalten krystallisch wird. 2- und 1gliedrige Krystalle, spaltbar parallel der graden Endfläche der 2ten Nebenaxe. (Weifse, lockere Krystallmasse oder vereinigte Warzen. E. KOPP.) Verliert das Wasser bei 110°, HERZOG; bei 140° grösstentheils, E. KOPP. Löst sich schwer in kaltem Wasser, HERZOG, weniger als benzoesaurer Kalk. E. KOPP.

		Krystalle.	HERZOG.
CaO	28	15,14	15,20
$C^{18}H^7O^3$	139	75,13	
2HO	18	9,73	9,77
$C^{18}H^7CaO^4$,+2Aq	185	100,00	

HEMPEL konnte unter den Destillationsproducten des zimmtsauren Kalks kein Cinnamen nachweisen, vermuthet jedoch, dafs dieses bei sehr vorsichtigem Erhitzen bis zur beginnenden Zersetzung gelingen werde.

Zimmtsaure Bittererde. Man erwärmt Magnesia alba mit weingeistiger Zimmtsäure, wo unter Aufbrausen Lösung erfolgt und die Verbindung beim Erkalten krystallisirt. 2- und 1gliedrige Krystalle, spaltbar wie der zimmtsaure Kalk. Die Nebenaxe fast so stark wie die Hauptaxe entwickelt. HERZOG.

Zimmtsaures Ceroxydul und *Lanthanoxyd.* Beide werden als weifses körniges Pulver gefällt. HERZOG.

Zimmtsaure Süsserde und *Alaunerde.* Weifse lockere Pulver, schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich. HERZOG.

Mit *Uranoxydsalzen* geben zimmtsaure Alkalien einen gelblichen, in heifsem Wasser löslichen Niederschlag. HERZOG.

Zimmtsaures Manganoxydul. Selbst verdünnte Manganchlorürlösung wird durch zimmtsaure Alkalien gefällt. Der anfangs weifse Niederschlag wird bald gelblich und krystallisch. Krystallisirt aus heifser Lösung in goldgelben spaltbaren Krystallen des 2- und 1gliedrigen Systems. Löst sich schwer in kaltem, langsam in kochendem Wasser. Herzog.

Zimmtsaures Antimonoxyd. Sowohl das geglühte, als auch gefällte Antimonoxyd lösen sich sehr schwer in Zimmtsäure. Brechweinstein gibt mit zimmtsaurem Kali nach einiger Zeit netzförmig vereinigte kleine Nadeln, die bei längerer Berührung mit der Flüssigkeit zum Theil wieder verschwinden, auf dem Filter gesammelt und getrocknet einen silberglänzenden Ueberzug bilden. Sie enthalten Wasser, schmelzen beim Erhitzen und lassen farblosen Rückstand, der mit Säuren braust, durch Hydrothion orangefarben wird, sind also wohl ein Doppelsalz mit Kali. Herzog.

Zimmtsaure Alkalien fällen *Wismuthsalze* weifs, sie bilden in *Zinnoxyd*lösungen einen weifsen käsigen Niederschlag. Herzog.

Zimmtsaures Zinkoxyd. Zink löst sich sehr schwierig in heifser wäfsriger Zimmtsäure unter Wasserstoffentwicklung. Eine Lösung von Zinkoxyd in Zimmtsäure krystallisirt beim Abdampfen. Dem Kalksalz ähnliche Krystalle. Löst sich ziemlich leicht in Wasser. Herzog.

Zimmtsaures Cadmiumoxyd verhält sich dem Zinksalz ähnlich. Herzog.

Zimmtsaures Bleioxyd. 1. Bleizuckerlösung wird in der Siedhitze durch zimmtsaures Kali gefällt und der weifse krystallische Niederschlag gut mit Wasser gewaschen. 2. Zimmtsäure wird mit viel überschüssigem Bleizucker anhaltend gekocht und abgedampft, wobei sich viel Essigsäure entwickelt, die breiartige Masse wieder mit Wasser verdünnt, die Lösung abfiltrirt, der Rückstand lange mit Wasser und zuletzt mit Weingeist gewaschen, um alle freie Säure zu entziehen. Weifses krystallisches Pulver. Löst sich sehr wenig in Wasser. Herzog.

			Herzog.
PbO	111,8	44,57	44,24
18 C	108	43,06	43,34
7 H	7	2,79	2,94
3 O	24	9,88	9,48
$C^{18}H^7PbO^4$	250,8	100,00	100,00

Zimmtsaures Eisenoxydul ist blafsgelb. Herzog.

Zimmtsaures Eisenoxyd. Zimmtsaures Ammoniak fällt salzsaures Eisenoxyd orange, nicht isabellgelb wie benzoesaures Ammoniak. Durch zimmtsaure Alkalien aus Eisenoxydlösung gefällt, gelbes dem Chromgelb ähnliches Pulver. Löst sich schwer in Wasser. Herzog.

Zimmtsaures Kobaltoxydul, durch Fällen von Kobaltlösung mit zimmtsaurem Alkali erhalten, ist rosenroth; *zimmtsaures Nickeloxydul* grünlich weifs, leicht löslich in Weingeist. HERZOG.

Zimmtsaures Kupferoxyd. — Zimmtsaure Alkalien fällen Kupferoxydsalze kornblumenblau. HERZOG. — Man mischt warme Lösungen von zimmtsaurem Ammoniak (zimmtsaurem Kali, HEMPEL) und Kupfervitriol, wäscht das sogleich niederfallende Salz und trocknet es zuerst an der Luft, dann bei 100°. E. KOPP.

Bläulichweifses, nicht krystallisches Pulver, hält noch ziemlich viel Wasser, von dem sich die letzten Theile kaum ohne anfangende Zersetzung entfernen lassen. E. KOPP.

Der trocknen Destillation unterworfen wird es braun, sinkt zusammen in dem Maafse als die Zersetzung fortschreitet, entwickelt (bei 150° HEMPEL) Kohlensäure, der zu Anfang $^1/_3$ Kohlenoxyd, gegen Ende wenig Kohlenwasserstoffgas beigemengt ist, während Cinnamen (VI, 376) als klares Oel übergeht und (von 180° an, HEMPEL) Zimmtsäure sublimirt. E. KOPP.

Zimmtsaures Kupferoxyd löst sich schwierig in kaltem Wasser, kochendes Wasser zersetzt es in saures und basisches Salz. HERZOG.

Zimmtsaures Quecksilberoxydul ist weifs, schwerlöslich, *zimmtsaures Quecksilberoxyd* weifs. HERZOG.

Zimmtsaures Silberoxyd. — a. *Saures?* — Das saure zimmtsaure Silberoxyd hält 29,34 Proc. Silber. MARCHAND.

b. *Neutrales.* — Man fällt zimmtsaures Ammoniak durch salpetersaures Silberoxyd in concentrirten Lösungen, presst das in weifsen Blättchen (flockig, MULDER, wenn man das zimmtsaure Ammoniak zu der Silberlösung setzt, weifs und käsig, HERZOG) niederfallende Salz zwischen Fliefspapier, befeuchtet es mit Wasser und presst es wieder. DUMAS u. PELIGOT.

Färbt sich im Lichte langsam violett. Löst sich etwas in Wasser, MULDER, nicht in reinem Wasser, wohl aber bei Gegenwart kleiner Mengen anderer Salze. HERZOG.

			DUMAS u. PELIGOT. Im Vac. bei 100—120°.	MULDER.
18 C	108	42,33	42,24	41,62
7 H	7	2,74	2,92	3,04
Ag	108,1	42,38	41,61	42,45
4 O	32	12,55	13,23	12,89
$C^{18}H^7AgO^4$	255,1	100,00	100,00	100,00

	FREMY Bei 120°.	HERZOG.
18 C	41,82	41,77
7 H	2,93	2,89
Ag	42,52	42,31
4 O	12,73	13,03
$C^{18}H^7AgO^4$	100,00	100,00

BERTAGNINI fand 42,69 Proc. Silber. — Hält 43,68 Proc. Silber und 1 Atom Krystallwasser, das bei 100° noch nicht entweicht. MARCHAND.

Die zimmtsauren Alkalien geben mit *Gold-* und *Platinlösungen* gelbliche Niederschläge, die sich am Lichte schwärzen. HERZOG.

Die Zimmtsäure verbindet sich nicht mit Harnstoff. HLASIWETZ (*J. pr. Chem.* 69, 103).

Zimmtsäure löst sich leicht in *Weingeist,* durch Wasser fällbar. DUMAS u. PELIGOT. Sie löst sich in 4,3 Th. absoluten Weingeist bei 20°. MITSCHERLICH. Sie löst sich sehr leicht in *Aether*. HERZOG.

Thiocinnol.

$$C^{18}H^8S^2 = C^{18}H^8,S^2.$$

CAHOURS. *Compt. rend.* 25, 458.

1. Man leitet durch die weingeistige Lösung von Cinnhydramid Hydrothion bis zur Sättigung; die Flüssigkeit trübt sich bald ohne Schwefel abzusetzen, setzt dann in der Ruhe Thiocinnol als weifses Pulver ab, das man mit Weingeist wäscht. 2. Entsteht bei der Behandlung von weingeistigem Zimmtöl mit Hydrothionammoniak.

Zimmtschwefelsäure.

$$C^{18}H^8S^2O^{10} = C^{18}H^8O^4,2SO^3.$$

MARCHAND. *J. pr. Chem.* 16, 60.
HERZOG. *N. Br. Arch.* 20, 164; — *J. pr. Chem.* 29, 51.
MITSCHERLICH. *J. pr. Chem.* 22, 197.

Von MARCHAND (1839) zuerst beobachtet, von HERZOG 1843 ausführlicher untersucht.

Bildung. Durch Vereinigung der Zimmtsäure mit wasserfreier Schwefelsäure, MARCHAND; mit englischem oder rauchendem Vitriolöl. HERZOG.

Darstellung. Man löst 1 Th. Zimmtsäure in 8 bis 12 Th. rauchender Schwefelsäure von 1,92 bis 1,87 spec. Gew., wobei schwache Wärmeentwicklung stattfindet, aber keine schweflige Säure frei wird, verdünnt mit Wasser, digerirt mit kohlensaurem Baryt so lange, bis eine abfiltrirte Probe nicht mehr durch Chlorbaryum gefällt wird, filtrirt und versetzt vorsichtig mit Schwefelsäure bis kein Niederschlag mehr entsteht, oder fällt, da die richtige Menge Schwefelsäure schwer zu treffen ist, mit Bleiessig, zersetzt den entstandenen Niederschlag durch Hydrothion und verdunstet das Filtrat anfangs im Wasserbade, dann im Vacuum über Vitriolöl, wo amorpher blassgelber Rückstand bleibt, der sich bei 100° nicht weiter verändert. HERZOG.

Eigenschaften. Krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in langen Säulen des 2- und 1-gliedrigen Systems mit etwa 6 Atomen Krystallwasser, die an der Luft Wasser anziehen ohne zu zerfliefsen, aber im Vacuum oder bei 25° an der Luft verwittern und weifs werden. Röthet, in Wasser gelöst, Lackmus; schmeckt säuerlich. HERZOG.

			Herzog. Bei 100° getr. Mittel.
18 C	108	47,36	47,58
8 H	8	3,51	3,76
4 O	32	14,03	13,99
2 SO^3	80	35,10	34,67
$C^{18}H^8O^4,2SO^3$	228	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Die bei 100° getrocknete Säure schmilzt beim Erhitzen, gibt dann Wasser ab und verkohlt sich ohne Verflüchtigung, gewürzhaft riechende Dämpfe ausstofsend und schwer verbrennliche Kohle lassend. 2. Löst sich in concentrirter Salpetersäure ohne Gas- und Wärmeentwicklung. Beim Erwärmen auf 44° entwickeln sich einige Gasblasen, bei 50° starke rothe Dämpfe, während sich in der Flüssigkeit Krystalle bilden, die beim Erkalten verschwinden und beim Erhitzen wieder kommen, ohne dafs ihre Menge zunimmt. Selbst bei 90° zeigt sich kein Geruch nach bittern Mandeln. Die salpetersaure Lösung gibt mit Chlorbarium keinen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, aber nach langer Zeit einen leichten krystallischen Absatz, der auch kein zimmtschwefelsaurer Baryt zu sein scheint. 3. Wird Zimmtschwefelsäure mit Weingeist und Salzsäure unter dreimaliger Cohobation destillirt, so geht kein fremder Körper über. Der Rückstand liefert beim Verdunsten sternförmig vereinigte kleine Krystalle, in Wasser und Weingeist löslich, entweder Zimmtschwefelsäure oder eine Naphtha derselben. Herzog.

Verbindungen. a. *Mit Wasser.* Zimmtschwefelsäure zieht an der Luft nur wenig Feuchtigkeit an und löst sich leicht in Wasser.

b. *Mit Basen.* Die Zimmtschwefelsäure ist zweibasisch. Es enthalten die neutralen Salze auf 1 At. Säure 2 At. Basis, die sauren 1 At. Basis und 1 At. Wasser, das bei 100° nicht ausgetrieben werden kann. Die zimmtschwefelsauren Alkalien lassen nach dem Erhitzen schwefelsaures und schwefligsaures Alkali und nach dem Glühen einen Rückstand, der mit Säuren Hydrothion entwickelt. Die schweren Metallsalze lassen beim Glühen Schwefelmetall. Die Säure und ihre löslichen Salze fällen die Lösungen des Bleiessigs und des salpetersauren Quecksilberoxyduls, und nach längerer Zeit den salzsauren Baryt. Herzog.

Zimmtsaures Kali. a. *Neutrales.* Man neutralisirt die Säure mit kohlensaurem Kali, oder zersetzt das Barytsalz durch schwefelsaures Kali. Die Lösung läfst nach dem Verdunsten im Vacuum amorphe gelbe Masse, welche an der Luft feucht wird, ohne zu zerfliefsen. Völlig neutral. Verliert im Vacuum getrocknet bei 100° 2,91 Proc. Wasser. Löst sich leicht in Wasser, sehr schwer in Weingeist. Herzog.

			Herzog. Im Vacuum.
2KO	94,4	30,12	30,08
$C^{18}H^6O^2,2SO^3$	210	67,01	67,01
Aq	9	2,87	2,91
$C^{18}H^6K^2O^4,2SO^3+Aq$	313,4	100,00	100,00

b. *Saures.* Krystallisirt aus der Lösung des neutralen Salzes bei Salzsäurezusatz in feinen Nadeln heraus. Löst sich sehr schwer in Weingeist. HERZOG.

Zimmtschwefelsaurer Baryt. a. *Neutraler.* Die bei der Bereitung der Zimmtschwefelsäure erhaltene Lösung des Barytsalzes bedeckt sich bei gelinder Wärme verdunstet mit Krusten, welche niederfallen und sich erneuern, bis fast alles Barytsalz ausgeschieden ist.

Die Krusten die unter dem Mikroscop nur wenig krystallisch erscheinen. Luftbeständig. Verliert bei 100° 4,87 Proc. = 2 Atom Wasser in Wasser fast unlöslich (? GM). HERZOG.

			HERZOG. Krusten.
2Ba	153,2	40,19	40,05
$C^{18}H^{6}O^{2},2SO^{3}$	210	55,09	
2Aq	18	4,72	4,87
$C^{18}H^{6}Ba^{2}O^{4},2SO^{3}+2Aq$	381,2	100,00	100,00

Bei 100°.			HERZOG.
2 BaO	153,2	42,18	41,92
18 C	108	29,73	30,08
6 H	6	1,65	1,79
2 O	16	4,40	4,44
2 SO^{3}	80	22,04	21,77
$C^{18}H^{6}Ba^{2}O^{4},2SO^{3}$	363,3	100,00	100,00

b. *Saurer.* Wird die bei der Bereitung der Zimmtschwefelsäure erhaltene Lösung des Barytsalzes mit Salpetersäure versetzt und abgedampft, oder das neutrale Salz (a) mit salpetersäurehaltigem Wasser gekocht, so setzen sich bei einiger Concentration beim Erkalten schöne feine Nadeln des sauren Salzes ab. Luftbeständig. Verliert bei 100° den Glanz und 5,74 Proc. = 2 At. Wasser. Löst sich schwer in Wasser und Weingeist. HERZOG.

Bei 100°.			HERZOG.
BaO	76,6	25,91	25,88
$C^{18}H^{7}O^{3},2SO^{3}$	219	74,09	
$C^{18}H^{7}BaO^{4},2SO^{3}$	295,6	100,00	

Zimmtschwefelsaures Baryt-Ammoniak. Die Nadeln des Barytsalzes (b) lösen sich in verdünntem Ammoniak und liefern ein Doppelsalz in zusammengehäuften Säulen, die an der Luft Wasser und Ammoniak verlieren. HERZOG.

Zimmtschwefelsaures Zinkoxyd ist krytallisirbar. MARCHAND. Kleine Warzen. HERZOG.

Zimmtschwefelsaures Kupferoxyd. Die Lösung ist leicht zersetzbar, und läfst sich nur unter der Luftpumpe concentriren. HERZOG.

Zimmtschwefelsaures Silberoxyd. Man fällt neutralen zimmtschwefelsauren Baryt mit salpetersaurem Silberoxyd, filtrirt, verdunstet im Wasserbade, zuletzt im Vacuum, wo die Lösung zu einer grauen, glänzenden, spröden Kruste austrocknet. Beim Verdunsten über freiem Feuer entsteht leicht Reduction, dann gesteht bei noch ziemlich viel Flüssigkeit das Ganze plötzlich zur Gallerte.

Liefert beim Glühen metallisches Silber mit Schwefelsilber. Löst sich leicht in heifsem Wasser, in Salpetersäure und in Ammoniak. Herzog.

			Herzog.
2AgO	232,2	52,51	52,12
$C^{18}H^6O^2,2SO^3$	210	47,49	
$C^{18}H^6Ag^2O^4,2SO^3$	442,2	100,00	

Zimmtschwefelsäure löst sich leicht in *Weingeist* und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten.

Zimmtformester.

$$C^{20}H^{10}O^4 = C^2H^3O,C^{18}H^7O^3.$$

E. Kopp, *Compt. rend.* 21, 1377.

Zimmtholznaphtha. Cinnamate de méthyle.

Man leitet Salzsäuregas durch eine Lösung von 3 Th. Zimmtsäure in 5 Th. absolutem Holzgeist, und destillirt das ölige Product über Bleioxyd.

Farbloses Oel von 1,106 spec. Gew. Siedet bei 241°. Riecht angenehm gewürzhaft.

Zimmtvinester.

$$C^{22}H^{12}O^4 = C^4H^5O,C^{18}H^7O^3.$$

Herzog. *N. Br. Arch.* 17, 72; 20, 170.
Marchand. *J. pr. Chem.* 16, 429; 37, 281.
E. Kopp. *Compt. rend.* 21, 1376; *J. pr. Ch.* 27, 280. — *Compt. rend.* 24, 615; *N. J. Pharm.* 11, 72.

Zimmtnaphtha. Cinnamyläther.

Bildung. 1. Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch von Zimmtsäure und Weingeist. Herzog, Marchand, Kopp.

Das Oel, welches Plantamour durch Zersetzung des Cinnameins mit weingeistigem Kali darstellte und für Zimmtvinester hielt, ist kein solcher, E. Kopp (ist Benzalkohol Kr.).

Darstellung. 1. Man destillirt 1 Th. Zimmtsäure mit 6 Th. Weingeist und 2 Th. Salzsäure in einer Retorte bis auf $^1/_3$ ab. Der Rückstand bildet 2 Schichten, deren untere der Ester ist. Man wäscht ihn mit Wasser, löst in weingeisthaltigem Wasser, schüttelt mit wässrigem einfach weinsauren Kali, das die freie Säure entzieht, decanthirt vom Weinstein, filtrirt, vermischt mit mehr Wasser, wodurch der Ester wieder gefällt wird, während weinsaures Kali gelöst bleibt, und destillirt. Das Destillat wird mit Chlorcalcium geschüttelt, nach 2 Tagen decanthirt und rectificirt. Herzog. 2. Marchand destillirt 4 Th. absoluten Weingeist mit 2 Th. Zimmtsäure und 1 Th. Salzsäure, giefst das anfangs Uebergegangene mehrmals zurück, destillirt dann $^3/_4$ über, wäscht den in der Retorte bleibenden Ester wiederholt mit Wasser, decanthirt und rectificirt ihn über Bleioxyd. 3. Man sättigt die Lösung von 3 Th. Zimmtsäure in 5 Th. Weingeist mit Salzsäuregas und destillirt das ölige Product über Bleioxyd. E. Kopp.

Eigenschaften. Wasserhelle, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit. Bricht das Licht stark wie Kreosot, irisirt sehr schön im Lichte. HERZOG. Sp. Gew. 1,131, HERZOG, bei 12°, MARCHAND; 1,126 bei 0° E. KOPP; 1,0498 bei 20,2° = 1,0656 bei 0° H. KOPP. Siedepunkt 262,5, HERZOG; 263° bei 0,758 M. Luftdruck, MARCHAND; 262°, E. KOPP; 260° HOFMANN u. BLYTH; 261,6°, oder mit Berücksichtigung der für die niedrigere Temperatur des herausragenden Quecksilberfadens nöthigen Correctur 266,6, H. KOPP (*Ann. Pharm* 95, 319). Dampfdichte 6,537 bei 291°. MARCHAND. Luftbeständig. HERZOG. Riecht angenehm süsslich nach Citronen und Zimmt. HERZOG.

			HERZOG. Mittel.	MARCHAND. Mittel.
22 C	132	75,00	74,44	74,27
12 H	12	6,81	6,87	6,81
4 O	32	18,19	18,69	18,92
$C^{22}H^{12}O^{4}$	176	100,00	100,00	100,00

	Maafs.	
C-Dampf	22	9,1520
H-Gas	12	0,8316
O-Gas	2	2,2186
Esterdampf	2	12,1922
	1	6,0961

Zersetzungen. 1. Wird durch rauchende *Salpetersäure* nicht oder schwierig zersetzt. MARCHAND. Wird durch concentrirte Salpetersäure schwierig in Nitrozimmtvinester verwandelt, doch wird dabei viel Ester zersetzt und Säure in Freiheit gesetzt. E. KOPP.

2. Liefert mit weingeistigem *Ammoniak* ein Krystallpulver (wohl Cinnamid), aber äufserst wenig im Verhältnifs zum angewandten Ester, leitet man noch Ammoniak hinein, so entsteht nicht mehr. HERZOG.

3. Zerfällt mit *Kali* bald in zimmtsaures Kali und Weingeist. MARCHAND.

Der Ester löst sich kaum in *Wasser*, leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Cinnamëin.

$$C^{32}H^{14}O^{4}=C^{14}H^{7}O,C^{18}H^{7}O^{3}.$$

PLANTAMOUR. (1838) *Ann. Pharm.* 27, 329; — 30, 341.
FREMY. *Ann. Ch. Ph.* 70, 189; *Ann. Pharm.* 30, 328.
DEVILLE. *N. Ann. Ch. Phys.* 3, 155.
SCHARLING. *Ann. Pharm.* 74, 230; *J. pr. Ch.* 50, 442. — *Ann. Pharm.* 97, 168.
E. KOPP. *Compt. chim.* 1850, 140.

Perubalsamöl. Im krystallisirten Zustande *Metacinnamëin* SCHARLINGS, nicht FREMY's.

Vorkommen. Im Perubalsam; nach SIMON (*N. Br. Arch.* 29, 181) fertig gebildet. Im Tolubalsam, FREMY, DEVILLE, was SCHARLING bestreitet. DEVILLE erhielt durch Destilliren des Tolubalsams mit Wasser und öfteres Cohobiren des Destillats eine kleine Menge (1 Gr. aus 1 Pfd.) flüchti-

ges Oel, welches beim Rectificiren bei 160 TOLÈNE übergehen liefs, aus dem Rückstand krystallisirte Benzoesäure und Cinnamein blieb übrig, das bei 340—350° unter theilweiser Zersetzung destillirte. (Das Uebergegangene hielt 79,86—81,12 Proc. C, 7,62 bis 8,83 Proc. H.)

Bildung. Durch Lösen von Zimmtsäure in Peruvin entsteht saures dickflüssiges Gemenge, das mit Hydrochlor gesättigt, an kochendes Wasser neutrales, dem Cinnamëin ähnliches Oel abgibt, welches specifisch schwerer als Wasser ist. SCHARLING.

Darstellung. Man verseift Perubalsam durch Schütteln mit überschüssiger Kalilauge, löst die feste Seife in Wasser, wo sich die Lösung beim Erwärmen nach einigen Minuten in zwei Schichten trennt, deren obere ölige man wiederholt mit Wasser wäscht, bis das Oel schwach röthlichgelb geworden ist. Man verdunstet das rückbleibende Wasser im Wasserbade, löst das Oel in warmem Weingeist, und verdunstet, was man wiederholt, so lange beim Abdampfen der Lösung sich noch Harz ausscheidet. PLANTAMOUR. 2. Man behandelt in Weingeist von 36° gelösten Perubalsam mit weingeistigem Kali, wo eine Verbindung von Harz mit Kali niederfällt, vermischt die Lösung mit Wasser, trennt das als Oel sich ausscheidende Cinnamëin von der unteren Lösung von zimmtsaurem Kali, löst es in frisch rectificirtem Steinöl, wodurch Harz entfernt wird, verdunstet das Steinöl und bringt das rückbleibende Oel in's Vacuum. So enthält das Cinnamëin noch Styracin gelöst, je nach der Natur des Balsams in wechselnder Menge. Daher man es mit schwachem Weingeist löst, dann mehrere Tage unter 0° erkältet, so lange sich Styracin krystallisch absetzt. FREMY. 3. Man kocht Perubalsam wiederholt mit wässrigem kohlensauren Natron, entfernt das zimmtsaure Natron durch Auswaschen, worauf der Rückstand sich in Harz und eine gelbbraune Flüssigkeit scheidet. Diese wird im Oelbade auf 170° erwärmt, dann mit Hülfe von auf 170° erhitztem Wasserdampf destillirt, wo farbloses, etwas milchiges Cinnamëin übergeht, durch längeres Stehen über Chlorcalcium in der Wärme von anhängendem Wasser zu befreien. Zuweilen, oder vielleicht immer, enthält das so dargestellte Cinnamëin Styracin aufgelöst, das bei längerem Aufbewahren zum Theil herauskrystallisirt. SCHARLING. Auch gebrannte Magnesia oder Bleioxyd scheiden Cinnamëin aus dem Perubalsam, indem sie sich mit der Zimmtsäure verbinden und das Harz abscheiden. SIMON.

Eigenschaften. Schwach gefärbtes, FREMY, farbloses, stark lichtbrechendes Oel, SCHARLING, das mehrere Tage in einer Kältemischung, FREMY, auf —12°, PLANTAMOUR, auf 15° SCHARLING (—15°?), erkältet flüssig bleibt. Bewahrt man Cinnamëin unter Wasser, so bilden sich nach einiger Zeit feste Krystalle (= Metacinnamëin), die bei 12—15° schmelzen, nach dem Erkälten und Stehen zuweilen wieder fest werden, aber nach dem Lösen in kochendem Weingeist nicht wieder krystallisirt erhalten werden können. SCHARLING. Kocht bei 305° und destillirt ohne Zersetzung über, PLANTAMOUR, bei 340—350° unter theilweiser Zersetzung. DEVILLE, FREMY. Riecht schwach, angenehm. Schmeckt scharf, FREMY, gewürzhaft, an Fett erinnernd. SCHARLING. Macht auf Papier Fettflecke. FREMY. Spec. Gew. 1,098 bei 14°; 1,0925 bei 25°. SCHARLING. Neutral.

			Fremy.		Plantamour.
32 C	192	80,67	77,63	bis 79,08	79,55
14 H	14	5,88	6,10	„ 6,50	6,25
4 O	32	13,45	16,27	„ 14,42	14,20
$C^{32}H^{14}O^{4}$	238	100,00	100,00	100,00	100,00

	Scharling.		
	Oel.		Krystalle.
32 C	79,18	bis 80,24	80,21
14 H	6,56	„ 6,03	6,07
4 O	14,26	„ 13,73	13,72
$C^{32}H^{14}O^{4}$	100,00	100,00	100,00

Ist $C^{30}H^{15}O^{4}$, Plantamour, $C^{54}H^{26}O^{8}$. Fremy. Von E. Kopp für identisch mit dem Styracin erklärt, was Scharling widerlegte.

Zersetzungen. 1. Verschluckt langsam feuchtes *Sauerstoffgas*. Fremy. Nimmt der *Luft* und dem Lichte ausgesetzt nach Jahren ranzigen Geruch und saure Reaction an. Im verschlossenen Glase jahrelang aufbewahrtes Cinnamëin war trübe geworden, begann beim Destilliren bei 230° zu kochen, gab wenige Tropfen schwach brenzliches Destillat und schied eine feste Substanz aus. Der Rückstand in Weingeist von 93° Tr. gegossen, löste sich zum Theil sogleich, vollständig beim Kochen und schied beim Abkühlen weifse Flocken ab, die sich nicht in kaltem, aber in kochendem Weingeist lösen, nach dem Trocknen geronnenem Eiweifs ähneln, bei 120° durchsichtig werden ohne zu schmelzen oder spröde zu werden. Diese Flocken halten 80,06 Proc. C und 6,23 Proc. H, sind also amorphes Cinnamëin. — Krystallisirtes Cinnamëin war nach jahrelangem Aufbewahren in einem Glase zur dickflüssigen Masse geschmolzen, in einem anderen zur festen, durchsichtigen, amorphen Masse geworden. Scharling.

2. Wird beim *Destilliren* zum Theil zerlegt, lässt wenig Theer und liefert ein Destillat von anderer Zusammensetzung als Cinnamëin. Fremy. (Vergl. VI, 639.)

3. Wird durch *Vitriolöl* sogleich verharzt; das durch Kochen mit Wasser gereinigte Harz hält 70,8 Proc. C und 6,5 Proc. H, ist also Cinnamëin + Wasser ($C^{54}H^{26}O^{8}$ + 4Aq., was 72,0 Proc. C und 6,66 Proc. H verlangt). Fremy.

4. Bildet mit *Chlor* eine krystallisirbare Verbindung. Plantamour. — Verschluckt Chlor langsam, leichter beim Erwärmen, färbt und verdickt sich und liefert endlich beim Destilliren Chlorbenzoyl nebst einem Oel. Fremy.

5. *Salpetersäure* wirkt beim Erwärmen lebhaft auf Cinnamëin, erzeugt gelbes Harz und viel Bittermandelöl. *Bleisuperoxyd* wirkt ähnlich. Fremy.

6. Bildet mit *Ammoniak* eine krystallisirbare Verbindung. Plantamour.

7. Bildet, mit *Schwefelkohlenstoff* und gepulvertem Kalihydrat vermischt, eine Salzmasse, die xanthonsaures Kali enthält. Scharling.

8. Entwickelt bei raschem Erhitzen mit sehr concentrirter *Kalilauge* oder beim Schmelzen mit Kalihydrat Wasserstoff und geht in zimmtsaures (zimmtsaures und benzoesaures, Kr.) Kali über. Fremy.

Zerfällt beim Behandeln mit sehr concentrirter Kalilauge in der Kälte, oder mit weingeistigem Kali ohne Gasentwicklung oder Sauer-

stoffaufnahme in 24 Stunden völlig in Benzalkohol und zimmtsaures Kali ($C^{32}H^{14}O^4+KO,HO=C^{14}H^8O^2+C^{18}H^7O^3,KO$). Durch fortgesetztes Einwirken des Kalis kann aus dem Benzalkohol Toluol entstehen.

Cinnamëin verändert in Berührung mit sehr concentrirter Kalilösung bald sein Ansehen, wird dicker, dann fest, Wasser löst nach 24 Stunden den gröfsten Theil und scheidet Peruvin (Gemenge von Benzalkohol und Toluol, Kr.) als obenaufschwimmendes Oel ab. Fremy.

Cinnamëin erstarrt mit weingeistigem Kali zur weichen, gelben, sehr wohlriechenden Seife. Diese in Wasser gelöst, scheidet auf der Oberfläche Oel ab, das bei dem Destilliren als wasserhelles, gewürzhaft riechendes, lichtbrechendes, in Wasser untersinkendes Oel = Zimmtvinester (Benzalkohol, Kr.) übergeht. Bei fortgesetztem Destilliren unter Nachgiefsen von Wasser auf den trocknen Rückstand geht dann ein 2tes hellgelbes Oel von weniger angenehm gewürzhaftem Geruch über, das leichter als Wasser ist, das Peruvin Fremys. Von diesem Peruvin erhält man noch mehr, wenn man den Rückstand mit Wasser übergiefst, das aufsteigende Oel abnimmt und für sich destillirt. Aus dem Rückstand in der Retorte fällt Salzsäure nach dem Lösen in Wasser Zimmtsäure und Kohlenbenzoesäure. Plantamour. (Zimmtsäure und amorphe Benzoesäure. Kr). Scharling erhielt durch anhaltendes Kochen von Cinnamëin mit Kalilauge einmal das Peruvin Fremy's, aber als Er aus einem anderen Perubalsam dargestelltes Cinnamëin mit Kalilauge oder weingeistigem Kali destillirte, wurde anders riechendes Destillat erhalten, das specifisch schwerer als Peruvin war und sich ziemlich leicht in Wasser löste. Durch Kochsalz aus dieser Lösung ausgeschieden, dann einige Tage über Chlorcalcium getrocknet, liefs dieses Oel beim Destilliren Reste von Weingeist übergehen, gab dann bei 150—205° (nach dem Rectificiren bei 179°) siedendes Oel = Benzalkohol und hierauf im Retortenhalse krystallisch erstarrendes, neutrales Destillat, das in Weingeist gelöst an der Luft in 6 Wochen in Benzoesäure überging.

Cinnamëin löst sich kaum in *Wasser*. Es löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

Styracin.

$$C^{36}H^{16}O^4=C^{18}H^9O,C^{18}H^7O^3.$$

Bonastre (1827) *J. Pharm.* 13, 149; 17, 348; *N. Tr.* 24, 2, 236.
Lepage. *J. Ch. med.* 18, 726.
Fremy. *Ann. Ch. Phys.* 70, 196; *Ann. Pharm.* 30, 335.
E. Simon. *Ann. Pharm.* 31, 272. — *N. Br. Arch.* 29, 182. — *Ann. Pharm.* 71, 357.
Fr. Toel. *Ann. Pharm.* 70, 1.
Ad. Strecker. *Ann. Pharm.* 70, 10; — 74, 112.
Jul. Wolff. *Ann. Pharm.* 75, 397.
E. Kopp. *Compt. chim.* 1850, 140.
Gössmann. *Ann. Pharm.* 99, 376.
Scharling. *Ann. Pharm.* 97, 90 und 174.

Metacinnamëin. Fremy. *Zimmtsaurer Zimmtalkohol.*

Von Bonastre 1827 entdeckt, von Simon und Toel untersucht. Von E. Kopp für identisch mit Cinnamëin erklärt, was Scharling widerlegte. Fremy und Strecker gaben zuerst die richtige Formel.

Vorkommen. Im flüssigen Storax. — Im Perubalsam; ist öfter in dem daraus dargestellten Cinnamëin enthalten, und scheidet sich beim Erkälten des mit schwachem Weingeist behandelten Cinnamëins auf mehrere Grade unter 0, Fremy, oder bei längerem Stehen aus. Scharling.

Darstellung. 1. Man setzt die Auflösung des flüssigen Storax in Weingeist einer Temperatur von 15—18° aus, nach ungefähr 6 Monaten haben sich feine Nadeln von Styracin ausgeschieden. Bonastre. 2. Man behandelt frischen flüssigen Storax mit kaltem

Weingeist, der das Styracin ungelöst lässt. BONASTRE. 3. Man behandelt käuflichen Storax mit kaltem Aether, giefst nach 2 Tagen ab, löst den Rückstand in kochendem Weingeist von 40°, filtrirt und lässt die weingeistige Lösung verdunsten, wo das Styracin krystallisirt und durch Waschen mit kaltem Weingeist, Trocknen zwischen Papier und Umkrystallisiren aus Weingeist rein erhalten wird. (Aus der weingeistigen Lösung des nicht mit Aether behandelten Storax setzt sich beim Verdunsten auch Styracin, aber unrein, ab.) LEPAGE. 4. Man destillirt flüssigen Storax mit $^1/_2$ bis $^7/_{10}$ Theilen krystallisirter Soda und Wasser, wobei das Styrol übergeht; giefst die rückständige Flüssigkeit, welche zimmtsaures Natron hält, von der Harzmasse ab, wäscht diese mit Wasser, trocknet und löst sie in 20 Th. kochendem Weingeist von 0,825 spec. Gew., filtrirt, destillirt $^2/_3$ der Lösung ab und erkältet den Rückstand, wo sich fast alles Styracin als grobes Krystallpulver abscheidet, das zwischen Papier gepresst, mit kaltem Weingeist wiederholt gewaschen und wieder zwischen Papier gepresst wird, bis es nicht mehr von anhängendem Harz klebrig ist, sondern als weisse, trockne Masse erscheint. Diese enthält noch etwas Natron, daher man sie pulvert, in 7 Theilen Aether löst und von der Natronverbindung abfiltrirt; nach dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade bleibt reines Styracin. SIMON. 5. TOEL trocknet den nach 4. bei der Destillation des flüssigen Storax mit kohlensaurem Natron und Wasser zurückbleibenden und von der Lösung des zimmtsauren Natrons befreiten Harzkuchen, und macerirt ihn wiederholt mit kaltem Weingeist, der das färbende Harz entzieht und das meiste Styracin nur wenig gefärbt zurücklässt, das Er durch wiederholtes Krystallisiren aus Aether-Weingeist farblos und und rein erhält. WOLFF lässt den Harzkuchen mit kaltem Weingeist übergossen stehen, wo er bald krystallisch wird, befreit die Krystalle vom Harz durch Lösen in kochendem Weingeist und Fällen des Harzes mit Bleizucker, und krystallisirt wiederholt um, zuerst aus Aetherweingeist, dann aus Aether. 6. Nach dem Destilliren des flüssigen Storax mit Wasser und dem sehr oft wiederholten Auskochen des Rückstandes mit kohlensaurem Natron lässt man das Ungelöste sehr langsam auf 30—40° abkühlen, wo die Harzmasse schwammigzähe wird und in ihren Poren sich ein gelbes Oel sammelt. Dieses, durch Kneten und Pressen zum Ablaufen gebracht, dann filtrirt, erstarrt nach einiger Zeit zur Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wird. Das rückbleibende Harz enthält noch viel Styracin, daher man es auf Styron verarbeitet. E. KOPP. 7. Nach dem Destilliren des flüssigen Storax mit Wasser und dem wiederholten Auskochen des Rückstandes mit kohlensaurem Natron theilt sich der Rest in festes, dunkles Harz und flüssiges Styracin. Letzteres wird abgegossen, in einen Kolben gethan, der in ein auf 180° zu erhitzendes Oelbad gesenkt wird, und durch Einleiten von auf 180° erhitzten Wasserdämpfen destillirt, wo es als weifses milchiges Oel übergeht, das, vom Wasser befreit, beim Stehen in offenen Gläsern zur schwach gefärbten Krystallmasse erstarrt. Diese wird aus Weingeist umkrystallisirt. SCHARLING. 8. Man macerirt

oder digerirt bei höchstens 30° flüssigen Storax mit 5 bis 6 Theilen verdünnter Natronlauge, bis der Rückstand farblos geworden ist, sammelt letzteren, wäscht, trocknet und löst ihn in ätherhaltigem Weingeist, wo aus der farblosen oder durch etwas Thierkohle zu entfärbenden Lösung nach einiger Zeit reines Styracin krystallisirt. GÖSSMANN.

Eigenschaften. Farblose, lange, zu Büscheln vereinigte, vierseitige Säulen. BONASTRE. TOEL. Sternförmige Krystalle. SIMON. Krystallisirt aus weingeistiger Lösung in sehr feinen, kuglig vereinigten Nadeln, SIMON, scheidet sich zum Theil als Oel ab, BONASTRE. Von Wachshärte. BONASTRE. Schmilzt unter 100° BONASTRE, bei 38° LEPAGE, E. KOPP, 44° TOEL, SCHARLING, 50° SIMON, daher auch in kochendem Wasser zum Oel (das auf dem Wasser schwimmt, LEPAGE), welches beim Erkalten zur nicht krystallischen Masse erhärtet. SIMON. Schmilzt nach dem Krystallisiren nicht in der Sonnenwärme. SCHARLING. Geschmolzenes Styracin erstarrt häufig nicht wieder, E. KOPP, erstarrt erst lange nach dem Erkalten zu concentrisch gruppirten Nadeln, rasch beim Berühren mit spitzen Körpern. TOEL. Spec. Gew. des flüssigen 1,085 bei 16,5°, SCHARLING. Geschmacklos. LEPAGE, TOEL. Geruchlos. TOEL. Riecht nach Vanille, BONASTRE, sehr angenehm gewürzhaft, LEPAGE. Neutral. Luftbeständig. WOLFF. Nicht flüchtig, kriecht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt an den Wänden des Gefäſses in die Höhe. TOEL. Durch auf 180° erhitzten Wasserdampf unzersetzt destillirbar. SCHARLING.

			MARCHAND.	TOEL.	STRECKER.	WOLFF.	SCHARLING.		FREMY.
				Mittel.	Mittel.		a.	b.	
36 C	216	81,82	82,71	82,47	81,42	82,57	81,91	82,48	80,78
16 H	16	6,06	6,38	6,28	6,07	6,37	6.39	6,10	6,05
4 O	32	12,12	10,91	11,25	12,51	11,06	11,70	11,42	13,17
$C^{36}H^{16}O^4$	264	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

HENRY fand 76,27 Proc. C, 5,50 H und 18,23 O (*J. Pharm.* 20.63). TOEL berechnete aus seinen Analysen die Formel $C^{60}H^{28}O^6$, STRECKER die hier angenommene. FREMY und SCHARLING (b) untersuchten Styracin aus Perubalsam.

Polymer dem Zimmtaldehyd.

Zersetzungen. 1. Wird in nicht völlig reinem Zustande an der *Luft* braun. WOLFF. 2. Wird durch *Salpetersäure* in eine gelbe, zerreibliche, geschmacklose Materie verwandelt, entwickelt dabei Geruch nach bitteren Mandeln. LEPAGE. Gibt beim Destilliren mit Salpetersäure Bittermandelöl, das rectificirte Destillat hält Blausäure, der Rückstand in der Retorte Benzoesäure, Pikrinsäure und Harz, SIMON; Benzoesäure und Nitrobenzoesäure, E. KOPP. 3. Liefert beim Destilliren mit *2fach chromsaurem* Kali, SIMON, oder mit *Braunstein* und Schwefelsäure, TOEL, Bittermandelöl, mit Chromsäure Bittermandelöl, Benzoesäure und Harz, E. KOPP. 4. Wird durch kaltes, stärker durch heiſses *Vitriolöl* verkohlt, LEPAGE, liefert Zimmtsäure und braune, in Wasser und Salzlösungen unlösliche Substanz, E. KOPP. 5. Trocknes *Chlorgas* verwandelt Styracin unter schwacher Wärmeentwick-

lung in eine zähe, dickflüssige Masse, bei 100° völlig in Chlorstyracin. Toel. E. Kopp. Bildet mit Chlor dem Chlorcinnamyl ähnliches Product. Fremy. Verwandelt sich beim Erhitzen mit *Kalkhydrat* unter Wasserstoffentwicklung völlig in zimmtsaures Kali. Fremy. 7. Versetzt man in Weingeist gelöstes Styracin mit viel überschüssigem *Natron*, so gerinnt die Masse durch Ausscheidung von zimmtsaurem Natron, während Styron in Lösung bleibt. Simon. Zerfällt bei der Destillation mit Natronlauge in zimmtsaures Natron und ein flüchtiges Oel, das überdestillirt, Simon, in zimmtsaures Natron und Styron. Toel. Wolff. 8. Liefert mit *Kalkhydrat* destillirt dem Benzin isomeres, aber von diesem und dem Cinnamen verschiedenes Oel. Simon.

Verbindungen. Styracin löst sich durchaus nicht in Wasser. Es verbindet sich nicht mit Kalk, selbst nicht beim Kochen. Bonastre. Auch löst es sich nicht in Ammoniak, Kali oder Natron, Lepage. Es verbindet sich nicht mit Säuren, wird aber dadurch löslicher. Die sich beim Erkalten trübende Lösung von 1 Th. Styracin in 8 Th. kochendem Weingeist klärt sich sogleich auf Zusatz von Schwefelsäure, Eisessig oder Zimmtsäure. Wird Styracin in schwefelsäurehaltigem Weingeist gelöst und die Lösung an der Luft verdunstet, so hält der Rückstand, selbst nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser, durch Wasser nicht ausziehbare, durch Glühen mit Natron erkennbare Schwefelsäure. Simon.

Styracin löst sich wenig in Weingeist von 33°, ziemlich leicht in solchem von 40°. Lepage. Es löst sich in 21 Th. kaltem, in 3 Th. kochendem Weingeist von 0,825 spec. Gew. Simon; die Lösung wird durch Wasser milchig. Lepage. Löst sich wenig in kaltem Weingeist von 93° Tr., die heiss gesättigte Lösung scheidet beim Erkalten Oel oder Krystalle ab. Scharling.

Es löst sich in 3 Th. kaltem Aether, krystallisirt daraus weniger schön als aus Weingeist. Simon. Die Lösung des Styracins in Aetherweingeist bildet vor Beginn der Krystallisation 2 Schichten, deren obere vorzugsweise Aether mit wenig besonders reinem Styracin, deren untere gelbliche Weingeist mit fast allem Styracin enthält. Diese wird allmählig trübe und erstarrt bei Berührung mit spitzen Körpern zu Krystallwarzen. Wolff.

Anhang.

Zimmtsaures Styracin. **Saures zimmtsaures Styracin. Saures zimmtsaures Styron.**

Bleibt bei der Destillation des flüssigen Storax mit Wasser in dem im Destillationsgefäſs zurückbleibenden Wasser gelöst und wird durch Abdampfen und Kochen der Lösung mit Thierkohle in schönen Krystallen erhalten. Simon.

Säuren fällen Zimmtsäure aus der wässrigen Lösung des zimmtsauren Styracins, Alkalien Styracin. Löst sich in 60 bis 70 Theilen kaltem Weingeist. Simon.

Myroxocarpin.

STENHOUSE. *Ann. Pharm.* 77, 306.
SCHARLING. *Ann. Pharm.* 97, 69.

Vorkommen. Im weifsen Balsam von *Sonsonate* und *San Salvador* (Guatemala), der nach PEREIRA (*Ann. Pharm* 77, 309) aus der Frucht eines Myrospermum durch Auspressen gewonnen wird. STENHOUSE, SCHARLING.

Darstellung. Man digerirt den Balsam mit Weingeist, sammelt die nach 12 Stunden ausgeschiedenen Krystalle und reinigt sie durch wiederholtes Umkrystallisiren mit wenig Thierkohle. 1 Pfd. Balsam liefert 1 Unze. STENHOUSE.

Eigenschaften. Mehr als zolllange, breite, dünne Säulen des 1- und 1axigen Systems vom Glanz des salpetersauren Silberoxyds. $\infty P . 0P . \infty\breve{P}\infty . \breve{P}\infty . 2\breve{P}\infty . \bar{P}\infty . 2\bar{P}\infty$ ($\infty P : \infty P = 102°12'$; $\bar{P}\infty : 0P = 127°4'$; $2\bar{P}\infty : 0P = 110°41'$; $\breve{P}\infty : 0P = 133°7'$; $2\breve{P}\infty : 0P = 115°5'$; Verhältniss der Hauptaxe zu den Nebenaxen = 1 : 0,9363 : 0,7553). MILLER.

Hart und brüchig. Geruchlos. Geschmacklos. Neutral. Verliert bei 100° nicht an Gewicht. Schmilzt bei 115° zum durchsichtigen Glase, das beim Erkalten nicht, aber nach dem Auflösen in Weingeist krystallisirt. STENHOUSE.

	Berechnung nach STENHOUSE.		STENHOUSE. Mittel.
48 C	288	77,63	77,10
35 H	35	9,43	9,51
6 O	48	12,94	13,39
$C^{48}H^{35}O^6$	371	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Sublimirt über den Schmelzpunkt erhitzt zum kleinen Theil, der Rest wird unter Bildung von viel Essigsäure in Harz verwandelt. 2. Wird in Wasser vertheilt durch *Chlor* (u. Brom), sehr langsam in chlorhaltiges Harz verwandelt, das, wenn es nach dem Waschen mit Wasser in Weingeist gelöst wird, diesem wieder stark saure Reaction ertheilt. 3. Wird durch starke *Salpetersäure* in der Wärme langsam in Oxalsäure und Harz verwandelt, ohne Pikrinsäure oder eine besondere Säure zu bilden. STENHOUSE.

Löst sich nicht in kaltem und heifsem Wasser.

Löst sich nicht in Säuren oder Alkalien, und wird durch kochendes Kali nicht verändert.

Löst sich in kaltem Weingeist und Aether zum Theil, leicht in warmem. STENHOUSE.

Harz aus Tolubalsam.

FREMY. *Ann. Ch. Phys.* 70, 199; *Ann. Pharm.* 30, 337.
H. DEVILLE. *N. Ann. Ch. Phys.* 3, 163.
E. KOPP. *Compt. chim.* 1849, 150.

Nach FREMY sind die Harze des Perubalsams, Tolubalsams und der Benzoe einerlei, und haben dieselbe Zusammensetzung wie das durch Vitrolöl aus Cinnamëin erzeugte Harz, $C^{54}H^{30}O^{12}$ = Cinnamëin + Wasser. Sie geben mit Vitriolöl schön rothe Färbung.

	Fremy.		
	a.	b.	c.
C	71,05	69,97	70,48
H	6,94	6,20	6,58
O	22,01	23,83	22,94
	100,00	100,00	100,00

Kopp erhielt aus Tolubalsam α und β Harz, Deville nur ein mit Kopps β Harz übereinstimmendes Harz. (Aber bei seiner Darstellungsweise konnte α Harz unter Sauerstoffabsorption in β Harz übergehen. Fremy's Analysen stimmen mit einem Gemenge von α und β Harz überein. Kr.)

α Harz. Man erschöpft den vom flüchtigen Oel und der Zimmtsäure befreiten Tolubalsam mit kaltem Weingeist, verdunstet die Lösung, kocht das zurückbleibende braune, spröde Harz, dem hartnäckig Weingeist anhängt, mit salzsäurehaltigem Wasser, um das kohlensaure Natron möglichst zu entziehen, pulvert und trocknet es im Vacuum zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 100°. Wird vollständig rein erhalten durch Uebergiefsen mit kaltem Weingeist, Abgiefsen des Gelösten nach kurzer Zeit, Verdunsten der Lösung und 4- bis 5-mal wiederholtes Behandeln des gepulverten Rückstandes mit kaltem Weingeist oder Aether während 4 bis 5 Minuten. Die letzte Lösung läfst beim Verdunsten reines α Harz. Kopp.

Braunes, glänzendes Harz. Ist in der Kälte spröde, ballt sich nach dem Pulvern schon bei 16° zusammen, ist bei 60° vollständig geschmolzen.

			Kopp.
36 C	216	72,48	72,19
18 H	18	6,04	6,38
8 O	64	21,58	21,43
$C^{36}H^{18}O^8$	298	100,00	100,00

Das Harz enthielt noch 0,5 Proc. kohlensauren Kalk und kohlensaures Natron, die bei der Berechnung in Abzug gebracht sind.

Zersetzungen. 1. Wird als Pulver der feuchten Luft und dem Lichte ausgesetzt, dunkler und schwerer schmelzbar, gibt dann an kochendes, verdünntes, wässriges, kohlensaures Natron wenig Zimmtsäure ab, löst sich nicht mehr völlig in kaltem Weingeist, sondern lässt β Harz zurück. Absorbirt in Kali gelöst Sauerstoff, Säuren fällen dann β Harz.

2. Brennt mit lebhafter rufsender Flamme.

3. Gibt bei der trocknen Destillation aus Kohlenoxyd und Kohlensäure bestehende Gase, ein Oel, welches durch kaustisches Kali in Toluol und Benzoesäure umgewandelt wird, und ein anderes klares, neutrales Oel, das über 250° kocht und durch Vitriolöl verkohlt wird.

4. Wird durch *Vitriolöl* roth gefärbt und schon in der Kälte gelöst, Wasser fällt nach kurzem Stehen rothes schwefelsäurefreies Harz, nach längerer Einwirkung des Vitriolöls fällt Wasser nichts, die weinrothe Lösung hält dann eine gepaarte Schwefelsäure.

5. Beim Behandeln mit *Salpetersäure* entstehen gefärbte amorphe Benzoesäure (VI, 36), Bittermandelöl, Blausäure, wenig Kohlensäure und viel Stickoxyd. Es entsteht keine Pikrinsäure.

6. Beim Destilliren mit concentrirter Kalilauge gehen Toluol und Wasser über, aus dem Rückstand in der Retorte fällen Säuren nach dem Auflösen in Wasser Benzoesäure und Harz. Kopp.

Färbt Wasser bei langem Kochen gelb. Löst sich leicht in wässrigen kaustischen Alkalien, durch concentrirtes Kali wird braunes, harzsaures Kali gefällt, das sich in reinem Wasser sogleich löst.

Löst sich leicht in kaltem Weingeist und in Aether.

β Harz. Bleibt beim Ausziehen des Balsams mit kaltem Weingeist zurück. Man behandelt gepulverten, vom flüchtigen Oel und der Zimmtsäure befreiten Tolubalsam 8- bis 10mal mit erneuerten Mengen kalten Weingeists und Aether

und kocht den Rückstand zur Entfernung des Weingeists mit schwach salzsäurehaltigem Wasser. Kopp. Man löst Tolubalsam in möglichst wenig Kalilauge, verdünnt stark und sättigt mit Kohlensäure, wodurch das harzsaure Kali zum Theil zerlegt und etwas Harz gefällt wird. Man fügt Chlorcalcium hinzu, sammelt den Niederschlag von kohlensaurem und harzsaurem Kalk auf dem Filter, zerlegt ihn durch Salzsäure, löst den Rückstand in Weingeist und fällt die Lösung durch Wasser. Deville.

Eigenschaften. Fahles, gelbbraunes, sprödes, sehr leicht zerreibliches, geruch- und geschmackloses Harz, das erst über 100° schmilzt. Kopp. Rosenrothes Pulver, dessen Farbe durch Luft und Licht verändert zu werden scheint. Riecht schwach nach Vanille. Zieht mit Begierde Feuchtigkeit an. Bleibt im reinen Zustande bei 102 bis 103° pulvrig. Deville.

			Deville.	Kopp.
36 C	216	68,35	68,24	68,29
20 H	20	6,32	6,60	6,41
10 O	80	25,33	25,16	25,30
$C^{36}H^{20}O^{10}$	316	100,00	100,00	100,00

Nach Abzug von 2,5 Proc. Asche. Kopp.

Zersetzungen. 1. Entflammt sich mit rauchender *Salpetersäure* und verbrennt. Deville. Wird durch Salpetersäure wie α Harz umgewandelt. Chlorhaltige, nicht chlorfreie Salpetersäure bildet Oxalsäure. Kopp. 2. Liefert, mit concentrirter *Kalilauge* destillirt, anfangs nur sehr wenig flüchtiges Oel, das erst bei sehr hoher Temperatur und wenn die Masse trocken geworden ist auftritt, und verkohlt endlich. Kopp.

Löst sich in kaltem *Vitriolöl* mit rothbrauner Farbe, die Lösung wird durch Anziehen von Feuchtigkeit an der Luft schön violett. Löst sich in (selbst sehr verdünntem, Deville) Kali mit dunkelbrauner Farbe. Kopp.

Löst sich in Weingeist, Deville, wenig in kaltem Weingeist und Aether, Kopp.

Zimmtsäure - Anhydrid.

$C^{36}H^{14}O^{6}=C^{18}H^{7}O^{3},C^{18}H^{7}O^{3}$.

Gerhardt. (1852) *N. Ann. Ch. Phys.* 37, 285; *Ann. Pharm.* 87, 76; *Traité* 3, 387.

Wasserfreie Zimmtsäure. Cinnamate cinnamique ou de cinnamyle.

Entsteht bei der Einwirkung von Chlorcinnamyl auf oxalsaures Kali, von Chlorphosphorsäure auf zimmtsaures Natron.

Darstellung. Man behandelt 6 Th. zimmtsaures Natron mit 1 Th. Chlorphosphorsäure, wie bei der Darstellung des Benzoesäure-Anhydrids (VI, 73), wäscht das Product mit kaltem Wasser und wässrigem kohlensauren Natron und läfst aus siedendem Weingeist krystallisiren.

Weifses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Krystallpulver. Schmilzt bei 127°.

			Gerhardt. Mittel.
36 C	216	77,69	77,43
14 H	14	5,03	5,08
6 O	48	17,28	17,49
$C^{36}H^{14}O^{6}$	278	100,00	100,00

Wird durch kochendes Wasser sauer. Löst sich nicht in Wasser kaum in kaltem, wenig mehr in kochendem Weingeist.

Zimmt-Essigsäure-Anhydrid.

$$C^{22}H^{10}O^{6}=C^{4}H^{3}O^{3},C^{18}H^{7}O^{3}.$$

GERHARDT. 1852.

Wasserfreie Zimmtsäure-Essigsäure. Acétate de cinnamyle. Cinnamate d'acétyle.

Chloracetyl wirkt unter beträchtlicher Erhitzung auf zimmtsaures Natron, das Product riecht stark nach Essigsäure-Anhydrid und entwickelt beim Waschen mit wässrigem kohlens. Natron stets Kohlensäure. Aether entzieht der rückbleibenden teigigen Masse ein mit Zimmtsäure gemischtes Oel, das ganz dem Benzoe-Essigsäure-Anhydrid gleicht.

Zimmtsäure-Benzoesäure-Anhydrid.

$$C^{32}H^{12}O^{4}=C^{14}H^{5}O^{3},C^{18}H^{7}O^{3}.$$

GERHARDT.

Wird durch Einwirkung von 7 Theilen Chlorbenzoyl auf 10 Th. zimmtsaures Natron erhalten.

Fettes Oel. Spec. Gew. 1,184 bei 23°.

Wird an feuchter Luft allmählig sauer. Wird durch Alkalien in zimmtsaures und benzoesaures Salz verwandelt. Liefert bei der Destillation unter Zersetzung gelbes, nach Cinnamen riechendes Oel, das allmählig Krystalle von Benzoesäure-Anhydrid absetzt, und saure, in kohlensaurem Natron lösliche Flüssigkeit.

Iodkern $C^{18}IH^{7}$.

Iodzimmtsäure.

$$(C^{18}IH^{7}O^{4}=C^{18}IH^{7},O^{4})?$$

HERZOG. *N. Br. Arch* 20, 167.

Man schmilzt Zimmtsäure mit überschüssigem Iod zusammen, kocht die dunkelbraune Masse mit Wasser, bis alles freie Iod verdampft ist, beim Erkalten krystallisirt die Iodzimmtsäure farblos heraus.

Krystallisirt aus Weingeist in kleinen, sternförmigen Krystallen, die sich an der Luft etwas gelb färben. Löst sich leicht in heifsem Wasser und in Weingeist.

Bromkern $C^{18}BrH^{7}$.

Bromzimmtsäure.

$$(C^{18}BrH^{7}O^{4}=C^{18}BrH^{7},O^{4})?$$

HERZOG. *N. Br. Arch.* 20, 166.

Man leitet Bromdämpfe über zimmtsaures Silberoxyd, bis sich überschüssiges Brom in braungelben Dämpfen in dem verschlossenen

Gefäfse zeigt, behandelt das zersetzte Salz mit Aether, filtrirt und läfst verdunsten, wo dickes Oel bleibt, das anfangs roth, nach 24 Stunden blafsgelb gefärbt ist. Dieses Oel löst sich theilweise in Kali, es bleibt ein farbloses Oel von durchdringendem Dillgeruch (vielleicht ein Bromkohlenstoff) ungelöst, durch Einwirkung von Brom auf den Aether gebildet. Die alkalische Lösung setzt nach dem Uebersättigen mit Salzsäure nach 48 Stunden kleine weifse Krystalle von Bromzimmtsäure ab.

Zersetzt sich etwas beim Auflösen in Weingeist und Verdunsten. Bildet mit allen Basen leichtlösliche Salze, fällt nicht salpetersaures Silberoxyd.

Chlorkern $C^{18}ClH^7$.

Chlorcinnamyl.

$C^{18}H^7ClO^2 = C^{18}ClH^7,O^2$.

Fremy. *Ann. Ch. Phys.* 70, 196; *Ann. Pharm.* 30, 336.
Cahours. *Compt. rend.* 22, 846; *Ann. Pharm.* 60, 254. — *N. Ann. Ch. Phys.* 23, 341; *J. pr. Ch.* 45, 140; *Ann. Pharm.* 70, 42.
Béchamp. *Compt. rend.* 42, 224; *J. pr. Ch.* 68, 489.

Bildung. 1. Beim Einwirken von Fünffach-Chlorphosphor auf Zimmtsäure. Cahours. 2. Beim Einwirken von Dreifach-Chlorphosphor oder Dreifach-Bromphosphor auf Zimmtsäure. Béchamp. ($2C^{18}H^8O^4 + PCl^3 = HCl + PO^3,HO + 2C^{18}H^7ClO^2$.) 3. Beim Behandeln von Styracin mit Chlor entsteht ein Körper, der die Eigenschaften des Chlorcinnamyls zu besitzen scheint. Fremy.

Darstellung. 1. Man behandelt Zimmtsäure mit Fünffach-Chlorphosphor, wo sich viel Salzsäure entwickelt und Chlorphosphorsäure u. Chlorcinnamyl übergehen. Man rectificirt, fängt das bei 250 bis 265° Uebergehende für sich auf, wäscht es mit kleinen Mengen kaltem Wasser, giefst dieses ab, trocknet das Chlorcinnamyl über Chlorcalcium und rectificirt es. Cahours. 2. Man bringt trockne Zimmtsäure in einen mit einem ausgezogenen Rohr verbundenen Kolben, fügt Dreifach-Chlorphosphor hinzu und erhitzt allmählig auf 60—120°, so lange sich Salzsäuregas entwickelt. Die Mischung schmilzt, bildet dann zwei Schichten, deren obere aus Chlorcinnamyl bestehende man decanthirt und destillirt. Béchamp.

Schweres Oel von 1,207 spec. Gewicht. Siedet bei 262°.

			Cahours.
18 C	108	64,90	64,60
7 H	7	4,20	4,00
Cl	35,6	21,28	21,42
2 O	16	9,62	9,98
$C^{18}H^7ClO^2$	166,6	100,00	100,00

Wird an feuchter Luft rasch sauer, bildet Salzsäure und schön krystallisirende Zimmtsäure. Cahours.

Gibt mit trocknem Ammoniakgas Salmiak und eine weisse feste Materie, die sich in kochendem Wasser löst, beim Erkalten in zarten, dem Benzamid ähnlichen Nadeln krystallisirt. Cahours.

Liefert bei der Destillation mit Cyankalium oder Cyanquecksilber, Chlorkalium oder Chlorquecksilber, und Cyancinnamyl.

Erhitzt sich stark mit Weingeist und bildet durch Wasser als Oel fällbaren Zimmtvinester.

Liefert mit Anilin unter starker Wärmeentwicklung Cinnanilid. CAHOURS.

Chlorzimmtsäure.

$$C^{18}H^7ClO^4 = C^{18}ClH^7,O^4.$$

E. KOPP. *Compt. rend.* 24, 614; *N. J. Pharm.* 11, 426; *J. pr. Chem.* 41, 425. TOEL. *Ann. Pharm.* 70, 7.

Acide chlorocinnamique.

Bildung. Beim Einleiten von Chlor in eine kalte Lösung von Zimmtsäure in concentrirtem kohlensauren Natron. KOPP. Beim Einwirken von Kali auf Chlorstyracin, unter gleichzeitiger Bildung eines chlorhaltigen Oels und von Chlorkalium. TOEL. Das von HERZOG (*N. Br. Arch.* 20, 165; 23, 17) durch Einwirken von Chlor auf trockne Zimmtsäure erhaltene Product scheint Chlorbenzoesäure zu sein. Vergl. VI, 628.

Darstellung. Man vermischt weingeistiges Chlorstyracin mit überschüssigem weingeistigen Kali, wo das Gemisch bald zum krystallischen Brei von Chlorkalium und chlorzimmtsaurem Kali gesteht. Dieser wird auf dem Filter gesammelt, mit Weingeist gewaschen, gepresst, in wenig kochendem Wasser gelöst und mit überschüssiger Salzsäure zersetzt, worauf beim Erkalten Chlorzimmtsäure krystallisirt, durch Umkrystallisiren zu reinigen. TOEL.

Eigenschaften. Lange, glänzende, biegsame Nadeln. Schmilzt bei 132°, lässt sich in starker Hitze sublimiren. In der Kälte geruchlos. Der Dampf reizt stark zum Husten. Röthet Lackmus.

			TOEL.
18 C	108	59,23	59,35
Cl	35,6	19,41	19,00
7 H	7	3,82	4,04
4 O	32	17,54	17,61
$C^{18}ClH^7O^4$	182,6	100,00	100,00

Löst sich wenig in kaltem Wasser (schwieriger als die Chlorbenzoesäure, KOPP), viel leichter in heifsem. Mit wenig Wasser gekocht, schmilzt das ungelöst Bleibende zum Oel. TOEL.

Die chlorzimmtsauren Salze krystallisiren schwieriger als die chlorbenzoesauren. KOPP.

Chlorzimmtsaures Ammoniak. — Baumförmig verzweigte, gekrümmte Nadeln. Hält 1 Atom Krystallwasser.

			TOEL.
NH^4O	26	12,41	12,91
$C^{18}ClH^6O^3$	173,6	83,22	
Aq.	9	4,37	
$C^{18}NH^4ClH^6O^4 + Aq.$	208,6	100,00	

Chlorzimmtsaures Kali bildet perlglänzende Blätter. TOEL.

Chlorzimmtsaurer Baryt. Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Chlorbarium erhalten, weifses Pulver, in kochendem Wasser löslich und daraus beim Erkalten in glänzenden Blättern krystallisirend. Lässt beim Glühen den Baryt als Chlorbaryum zurück. Verliert nach dem Trocknen über Vitriolöl bei 110° im Luftstrom 3,80 Proc. Wasser, dann bei 270° nichts mehr.

			TOEL.
BaO	76,6	29,51	29,50
18 C	108	41,76	41,29
Cl	35,6	13,69	13,63
6 H	6	2,31	2,44
3 O	24	9,26	9,34
Aq.	9	3,47	3,80
$C^{18}BaClH^6O^4 + Aq.$	259,2	100,00	100,00

Chlorzimmtsaurer Kalk. — Gleicht dem Ammoniaksalz. Schwer löslich. TOEL.

Chlorzimmtsaures Silberoxyd. — Aus heifsen Lösungen durch doppelte Zersetzung erhalten, feine Nadeln, die sich am Lichte färben. Hält kein Krystallwasser. TOEL.

			TOEL. Bei 200° getr.
AgO	116,1	40,08	40,03
$C^{18}ClH^6O^3$	173,6	59,92	
$C^{18}AgClH^6O^4$	289,7	100,00	

Chlorzimmtsäure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*. TOEL. In Weingeist schwieriger als die Chlorbenzoesäure. KOPP.

Chlorhaltendes Oel aus Zimmtsäure.

HERZOG. *N. Br. Arch.* 20, 165; 23, 17.
J. STENHOUSE. *Phil. Mag. J.* 19, 38; *J. pr. Chem.* 26, 126. — *Ann. Pharm.* 55, 3; *Phil. Mag. J.* 27, 130. — *Ann. Pharm.* 57, 79; *J. pr. Chem.* 37, 288; *Phil. Mag. J.* 27, 365.
E. KOPP. *Compt. rend.* 24. 614; *N. J. Pharm.* 11, 426; *J. pr. Chem.* 41, 425.

Bildung. Beim Einwirken von Chlor auf trockne Zimmtsäure, HERZOG, von Chlor (chlorsaurem Kali und Salzsäure, HOFMANN), oder Chlorkalk auf wässrige Zimmtsäure in der Wärme, STENHOUSE; beim Einleiten von Chlor in eine erwärmte Lösung von Zimmtsäure in kohlensaurem Natron, KOPP, überall neben Chlorbenzoesäure oder Benzoesäure.

Darstellung. 1. Digerirt man das nach VI, 628, 6 durch Einwirkung von Chlor auf Zimmtsäure erhaltene und mit kohlensaurem Kali behandelte Gemisch von chlorbenzoesaurem Kali und dem chlorhaltenden Oel mit Thierkohle, so nimmt diese das Oel auf und gibt es an Weingeist wieder ab. HERZOG.

2. Man destillirt Zimmtsäure mit gesättigter Chlorkalklösung, wo das Oel nebst Wasser und etwas Säure übergeht, wäscht es zuerst mit Wasser, stellt es dann mit Stücken von Aetzkalk und Chlorcalcium zusammen, um es von Salzsäure und Wasser zu befreien. Das jetzt nach dem Abgiefsen stark alkalisch reagirende Oel liefert bei der Destillation zuerst farbloses, neutrales, dann unter Zersetzung saures und gelbes Destillat, und das zuletzt Uebergehende stöfst Dämpfe von Salzsäure aus, daher man es nochmals mit Wasser destillirt (wobei Harz zurückbleibt), und das jetzt farblose und neutrale Destillat über Vitriolöl im Vacuum trocknet. STENHOUSE.

Eigenschaften. Schwerer als Wasser. Riecht eigenthümlich gewürzhaft, nach Bittermandelöl und Spiraeaöl. Schmeckt scharf, brennend, der Kresse ähnlich. Neutral. STENHOUSE.

	STENHOUSE.		
	a.	b.	c.
C	67,33	68,84	70,55
H	4,89	5,35	5,46
Cl	24,62	24,17	18,36
	96,84	98,36	94,37

a nach dem Stehen mit Kalk und Chlorcalcium für sich destillirt, erste neutrale Portion; b und c mit Wasser destillirt und über Vitriolöl getrocknet, Producte verschiedener Darstellung.

Scheint ein Kohlenwasserstoff zu sein, in dem Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist. STENHOUSE.

Zersetzungen. Lässt sich leicht entzünden, brennt mit grüner Flamme, Salzsäuredämpfe ausstofsend. Wird durch *Vitriolöl* beim Erwärmen roth gefärbt, dann verkohlt. Entwickelt beim Erwärmen mit *Salpetersäure* reichlich Stickoxydgas und bildet beim Erkalten krystallisirende Nitrobenzoesäure. Wird weder durch wässriges *Ammoniak* noch durch Ammoniakgas verändert. Wird beim Kochen mit *Kalilauge* theilweise unter Bildung von Chlorkalium zersetzt Entwickelt mit *Natrium* Gas, vielleicht Wasserstoff, wird heifs und entzündet sich zuletzt unter Explosion. STENHOUSE.

Löst sich schwer in Wasser, leicht in Weingeist, durch Wasser fällbar HERZOG.

Mit diesem ist vielleicht das chlorhaltende Oel identisch, welches TOEL durch Einwirkung von weingeistigem Kali auf in Weingeist gelöstes Chlorstyracin (VI, 653) erhielt, als er vom entstandenen Chlorkalium und chlorzimmtsauren Kali abfiltrirte, und das Filtrat nach dem Verdunsten des Weingeistes mit Wasser fällte. Dieses ist nach TOEL ziemlich farblos, mit Wasser unzersetzt destillirbar, riecht eigenthümlich und schmeckt brennend scharf. Es bräunt sich rasch an der Luft, verbrennt angezündet mit grüngesäumter Flamme und löst sich ziemlich leicht in Wasser.

Chlorkern $C^{18}Cl^4H^4$.

Tetrachlorcinnamyl.

$C^{18}Cl^4H^4O^2 = C^{18}Cl^4H^4,O^2$.

DUMAS u. PELIGOT. *Ann. Chim. Phys.* 57, 316.

Chlorocinnose. Hydrure de quadrichlorocinnamyle.

Man destillirt Zimmtöl 4- bis 5mal im Chlorgasstrome, bis das Destillat in der Vorlage zu langen, weifsen Nadeln erstarrt, die durch Auspressen zwischen Papier rein erhalten werden.

Schöne, blendend weifse Nadeln. Schmilzt und sublimirt in gelinder Wärme unverändert.

			DUMAS u. PELIGOT.
18 C	108	39,94	39,33
4 Cl	142,4	52,66	52,75
4 H	4	1,48	1,85
2 O	16	5,92	6,07
$C^{18}Cl^4H^4O^2$	270,4	100,00	100,00

Wird durch kochendes Vitriolöl nicht verändert. Verändert sich nicht beim Destilliren in trocknem Ammoniakgas.

Löst sich in kochendem Weingeist, beim Erkalten krystallisirend.

Chlorstyracin.

$$C^{36}Cl^4H^{12}O^4 = C^{18}Cl^4H^5O,C^{18}H^7O^3\,?$$

Toel. *Ann. Pharm.* 70, 6.
Strecker. *Ann. Pharm.* 70, 10.
E. Kopp. *Compt. chim.* 1850, 144.

Man leitet trocknes Chlorgas über Styracin, zuletzt bei 100°, und befreit vom überschüssigen Chlor durch wiederholtes Lösen in Weingeist und Verdunsten.

Gelbe, zähe, klebrige Masse. Riecht dem Copaivabalsam ähnlich. Schmeckt kratzend und scharf.

			Toel.
36 C	216	53,68	53,64
4 Cl	142,4	35,38	35,50
12 H	12	2,98	
4 O	32	7,96	
$C^{36}Cl^4H^{12}O^4$	402,4	100,00	

Toel gab früher die Formel $C^{60}Cl^7H^{21}O^8$.

Zerfällt beim Stehen seiner weingeistigen Lösung mit überschüssigem weingeistigen Kali in Chlorkalium, chlorzimmtsaures Kali und ein chlorhaltendes Oel, das im Weingeist gelöst bleibt (VI, 652). Toel.

Gibt, im Chlorstrome destillirt, flüchtiges, chlorhaltendes Oel, und eine krystallisirbare, chlorhaltende Säure, die sehr leicht krystallisirbare Salze bildet. E. Kopp.

Chlorstyracin löst sich nicht in Wasser. Es löst sich in heifsem Weingeist und Aether, woraus es sich wieder amorph abscheidet. Toel.

Cyankern $C^{18}CyH^7$.

Cyancinnamyl.

$$C^{20}NH^7O^2 = C^{18}CyH^7,O^2.$$

Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 23, 341; *J. pr. Chem.* 45, 140; *Ann. Pharm.* 70, 42.

Bei der Destillation des Chlorcinnamyls mit Cyankalium oder Cyanquecksilber geht eine Flüssigkeit über, die sich an der Luft rasch bräunt, wobei sich Blausäure und Zimmtsäure bildet. Diese Flüssigkeit enthält zwar noch Chlor, ist aber der Hauptmenge nach Cyancinnamyl.

			Cahours.
20 C	120	76,35	72,23
N	14	9,01	7,44
7 H	7	4,45	4,39
2 O	16	10,19	15,94
$C^{20}NH^7O^2$	157	100,00	100,00

Nitrokern $C^{18}XH^7$.

Nitrozimmtsäure.

$$C^{18}NH^7O^8 = C^{18}XH^7,O^4.$$

MITSCHERLICH (1841). *N. Ann. Chim. Phys.* 4, 73; 7, 5. — *J. pr. Chem.* 22, 192.
E. KOPP. *Compt. rend.* 24, 614; *N. J. Pharm.* 11, 426; *J. pr. Chem.* 41, 425. — *Compt. Chim.* 1849, 146.
J. WOLFF. *Ann. Pharm.* 75, 303.

Zimmtsalpetersäure.

Bildung. 1. Bei Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Zimmtsäure. MITSCHERLICH. KOPP. 2. Beim Erhitzen von Styron mit Salpetersäure unter Zusatz von Harnstoff (VI, 613). WOLFF.

Darstellung. Man befreit concentrirte Salpetersäure durch Kochen von salpetriger Säure und trägt nach dem Erkalten ungefähr $^1/_8$ Zimmtsäure ein. Sie löst sich in einigen Augenblicken ohne alle Gasentwicklung, wobei sich die Flüssigkeit auf 40° erwärmt, und scheidet sich als ein Haufwerk von Krystallen ab. Um gröfsere Mengen zu bereiten, reibt man Zimmtsäure mit Salpetersäure zusammen und erkältet, so dass die Temperatur nicht über 60° steigt. Man wäscht die Masse mit kaltem Wasser aus, bis alle Salpetersäure entfernt ist, löst in kochendem Weingeist, filtrirt und wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit kaltem Weingeist. MITSCHERLICH. KOPP löst 1 Th. gepulverte Zimmtsäure in 3 Th. einfach-gewässerter Salpetersäure, die er durch einen trocknen Luftstrom von salpetriger Säure befreit hat, wo die Masse fast augenblicklich durch Krystallisiren von Nitrozimmtsäure gesteht, wäscht das Magma mit Wasser, trocknet und stellt es mit 4 Th. kaltem Weingeist 24 Stunden hin, wodurch etwa vorhandene Benzoesäure entfernt wird.

Eigenschaften. Sehr kleine, weifse Krystalle, mit schwachem Stich ins Gelbliche. Schmilzt bei ungefähr 270°, erstarrt beim Erkalten zur Krystallmasse. Kocht etwas über 270° unter Zersetzung. MITSCHERLICH.

			MITSCHERLICH.	WOLFF.
18 C	108	55,95	55,57	55,6
N	14	7,25	7,73	
7 H	7	3,62	3,64	4.0
8 O	64	33,18	33,16	
$C^{18}XH^7O^4$	193	100,00	100,00	

Bildet mit *Hydrothion-Ammoniak* Carbostyril. CHIOZZA. Wird Nitrozimmtsäure in weingeistigem *Hydrothion-Ammoniak* gelöst, so scheidet sich beim gelinden Erwärmen Schwefel ab, es bleibt ein gelbes Harz und ein Alkaloid gelöst, das farblos und krystallisirbar ist, sich nicht in Wasser, aber in Weingeist und Aether löst und schwierig krystallisirende Salze bildet. E. KOPP.

Lässt sich mit überschüssigem Alkali ohne Zersetzung kochen.

Nitrozimmtsäure löst sich fast gar nicht in kaltem, sehr wenig in kochendem *Wasser*. Sie schmilzt beim Kochen mit Wasser nicht zum Oel.

Löst sich wenig, ohne Zersetzung in kochender Salzsäure. Sie verhält sich gegen Basen als schwache Säure, treibt die Kohlensäure aus. Die Salze mit alkalischer Basis erhält man durch Auflösen der Säure in der wässrigen Basis, die übrigen durch Fällung mit den Ammoniaksalz. Nitrozimmtsaures Ammoniak, Kali und Natron sind leicht löslich, die übrigen schwer oder unlöslich. Sie verpuffen beim Erhitzen, namentlich das Kali- und Natronsalz. Starke Säuren scheiden die Nitrozimmtsäure aus ihnen aus.

Nitrozimmtsaures Ammoniak. — Die Lösung verliert beim Abdampfen Ammoniak und scheidet Nitrozimmtsäure in undeutlichen Krystallen ab.

Nitrozimmtsaures Kali. — Scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in Warzen, bei Zusatz von kaustischem Kali in deutlichen Säulen aus. Luftbeständig.

Nitrozimmtsaure Bittererde. — Nitrozimmtsaures Ammoniak gibt mit Bittererdesalzen erst nach einiger Zeit warzenförmige Krystallgruppen. Löst sich ziemlich leicht in Wasser.

Nitrozimmtsaures Silberoxyd. — Durch salpetersaures Silberoxyd aus dem Ammoniaksalze gefällt, pulvriger Niederschlag. Nach dem Trocknen bei 100° gibt dieser bei 140°, wo Zersetzung beginnt, kein Wasser mehr ab. Zersetzt sich bei vorsichtigem Erhitzen so allmählig, dass kein Silber verstaubt. Löst sich sehr wenig in Wasser.

			Mitscherlich. Bei 120° getr.
AgO	116	38,66	38,18
$C^{18}XH^6O^3$	184	61,34	
$C^{18}AgXH^6O^4$	300	100,00	

Nitrozimmtsäure löst sich in 327 Th. absolutem *Weingeist* bei 20°. Mitscherlich.

Nitrozimmtvinester.

$$C^{22}NH^{11}O^8 = C^4H^5O,C^{18}XH^6O^3.$$

Mitscherlich (1841). *J. pr. Chem.* 22, 194.
E. Kopp. *Compt. rend.* 24, 615; *N. J. Pharm.* 11, 72.

Zimmtsalpetersäure-Naphtha.

Bildung. Beim Erhitzen von Nitrozimmtsäure, Weingeist und Vitriolöl. Mitscherlich. Bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Zimmtvinester. E. Kopp.

Darstellung. Man erhitzt 1 Th. Nitrozimmtsäure mit 20 Th. absolutem Weingeist und wenig Vitriolöl nicht über 80°, wo die Säure sich allmählig auflöst und der Ester beim Erkalten krystallisirt. Man löst ihn in Weingeist, der etwas Ammoniak hält und lässt krystallisiren.

Säulen, die bei 136° schmelzen. Kocht bei ungefähr 300° unter Zersetzung.

			Mitscherlich.
22 C	132	59,73	58,88
N	14	6,34	
11 H	11	4,97	4,96
8 O	64	28,96	
$C^{22}NH^{11}O^8$	221	100,00	

Zerfällt beim Kochen mit Kali in nitrozimmtsaures Kali und Weingeist.

Nitrozimmtsäure-Anhydrid.

$$C^{36}N^2H^{12}O^{14} = C^{18}XH^6O^3,C^{18}XH^6O^3.$$

Chiozza (1853). *N. Ann. Chim. Phys.* 39, 213; *Compt. rend.* 36, 631; *Gerhardt, Traité* 3, 388.

Entsteht beim Einwirken von Chlorphosphorsäure auf nitrozimmtsaures Kali.

Schmilzt leichter als Nitrozimmtsäure, in siedendem Wasser zum gelben knetbaren Harz.

Nimmt leicht Wasser auf, sich in Nitrozimmtsäure verwandelnd. Bildet mit Ammoniak leicht Nitrocinnamid und nitrozimmtsaures Ammoniak. Bildet mit Weingeist Nitrozimmtsäurevinester.

Löst sich wenig in Aether.

Sauerstoffamidkern $C^{18}AdH^5O^2$.

Carbostyril.

$$C^{18}NH^7O^2 = C^{18}AdH^5O^2?$$

L. Chiozza. *Compt. rend.* 34, 598; *J. pr. Chem.* 70, 278.

Wird Nitrozimmtsäure mit Hydrothion-Ammoniak zum Sieden erhitzt, so scheidet sich Schwefel aus, und beim Uebersättigen mit Salzsäure entsteht eine durch Harz dunkelgefärbte Flüssigkeit, die beim Verdunsten Krystalle liefert, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Wasser von anhängendem Harz zu reinigen.

Weifse, seidenartige Krystalle. Schmilzt beim Erwärmen zum farblosen Oel, das beim Erkalten krystallisch erstarrt, in höherer Temperatur in glänzenden Nadeln sublimirt.

			Chiozza. Mittel.
18 C	108	74,5	74,6
N	14	9,9	10,0
7 H	7	4,9	5,1
2 O	16	10,7	10,3
$C^{18}NH^7O^2$	145	100,00	100,0

Bleibt unverändert beim Erhitzen mit *Vitriolöl*. *Aetzkali* löst Carbostyril leicht, beim Erhitzen scheint eine flüchtige Base gebildet zu werden.

Löst sich kaum in kaltem, leicht in kochendem Wasser. Löst sich in Salzsäure, nicht in Ammoniak.

Gepaarte Verbindungen $C^{18}H^{8}$, *oder einen abgeleiteten Kern enthaltend.*

Cinnanilid.

$$C^{30}NH^{13}O^{2} = C^{18}(C^{12}H^{5})AdH^{6},O^{2}.$$

CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 23, 344; *J. pr. Chem.* 45, 142.

Bildung und Darstellung. Anilin erhitzt sich stark mit Chlorcinnamyl. Wäscht man die erhaltene feste Masse wiederholt mit Wasser und verdünntem Kali und löst den Rest in heifsem Weingeist, so krystallisirt beim Erkalten Cinnanilid.

Feine Nadeln, die in mäfsiger Wärme schmelzen, in stärkerer Hitze unzersetzt destilliren.

			CAHOURS. Mittel.
30 C	180	80,72	80,46
N	14	6,28	6,41
13 H	13	5,83	6,13
2 O	16	7,17	7,00
$C^{30}NH^{13}O^{2}$	223	100,00	100,00

Wird von heifser Kalilauge kaum zersetzt. Zerfällt bei der Destillation mit Kalihydrat in Anilin und zimmtsaures Kali.

Cinnanitranisidin.

$$C^{32}N^{2}H^{14}O^{8} = C^{14}AdXH^{5}O,C^{18}H^{7}O^{3}.$$

CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 27, 252.

Cinnanisidide nitrique. Azoture de cinnamyle, de methyl-nitrophényle et d'hydrogéne.

Man bringt Krystalle von Nitranisidin in Chlorcinnamyl und reinigt die unter Salzsäureentwicklung erstarrte Masse wie das Benznitranisidin.

Krystallisirt aus heifsem Weingeist in gelblichen Nadeln.

			CAHOURS.
32 C	192	64,43	64,52
2 N	28	9,39	
14 H	14	4,69	4,82
8 O	64	21,49	
$C^{32}N^{2}H^{14}O^{8}$	298	100,00	

Also zimmtsaures Nitranisidin — 2HO. CAHOURS.

Hydrocinnamid.

$$C^{54}N^{2}H^{24} = C^{54}AdNH^{22}?$$

DUMAS u. PELIGOT. *Ann. Chim. Phys.* 57, 325.
LAURENT. *Rev. scient.* 10, 119; *J. pr. Chem* 27, 309.
BERZELIUS. *Jahresber.* 23, 442.
CAHOURS. *Compt. rend.* 25, 458.

Hydrure d'azocinnamyle. Cinnhydramide. Cinnamylsubnitrür.

Man behandelt frisch bereitetes Zimmtöl aus Ceylonzimmt mit trocknem Ammoniak, löst das dickflüssige Product in erwärmtem

Aetherweingeist, wo sich beim Erkalten schöne Nadeln von Hydrocinnamid ausscheiden, durch Umkrystallisiren zu reinigen. LAURENT.

Eigenschaften. Farblose, rectanguläre Säulen. LAURENT. Seidenglänzende Büschel. DUMAS u. PELIGOT. Die Basis durch 2 rectanguläre Flächen ersetzt, welche sich unter sehr stumpfen Winkeln schneiden. Schmilzt und gesteht beim Erkalten zur durchsichtigen, gummiartigen, nicht krystallischen Masse. LAURENT. Luftbeständig. DUMAS u. PELIGOT.

			LAURENT.
54 C	324	86,17	85,4
2 N	28	7,44	7,6
24 H	24	6,39	6,5
$C^{54}N^{2}H^{24}$	376	100,00	100,0

Ist nach DUMAS u. PELIGOT $C^{18}H^{8}O^{2},NH^{3}$ und hält 11,0 Proc. Ammoniak, insofern sie fanden, dass 100 Th. Zimmtöl 12,3 Th. (11,56 Th. MULDER) Ammoniak aufnehmen.

1. Wird bei der trocknen Destillation zersetzt, liefert ein Oel und eine feste Substanz. LAURENT. 2. Wird durch *Wasser* nicht zersetzt. DUMAS u. PELIGOT. 3. Wird, in Weingeist gelöst, durch *Hydrothion* in Thiocinnol verwandelt. CAHOURS. 4. Wird nicht durch kochende *Salzsäure* oder kochendes weingeistiges *Kali* verändert. LAURENT. 5. Wird durch kochende *Salpetersäure* zersetzt und liefert eine in kochendem Wasser schmelzende Substanz. LAURENT.

Löst sich in *Weingeist* und *Aether*, daraus beim Erkalten krystallisirend. DUMAS u. PELIGOT.

Triphenylamin oder Bicinnamylamin.

$$C^{36}H^{15}N = C^{18}(C^{18}H^{7})NH^{6},H^{2}.$$

GÖSSMANN. *Ann. Pharm.* 100, 57. *J. pr. Chem.* 70, 288.

Nach GÖSSMANN *Triphenylamin* = $(C^{12}H^{5})^{3}N$.

Darstellung. Man destillirt frisch bereitetes zweifach-schwefligsaures Zimmtaldehyd-Ammoniak mit Kalk, wo bei vorsichtigem Heitzen dunkelgelbes, öliges und wässriges Destillat erhalten wird. Dieses wird mit verdünntem wässrigen Kali oder kohlensaurem Natron zur Entfernung des Ammoniaks und der Kohlenwasserstoffe gekocht, dann durch wiederholtes Waschen mit immer kleineren Mengen heifsen Wassers vom Alkali befreit, möglichst getrocknet und im Wasserstoffstrome anfangs zur Entfernung der letzten Antheile Wasser erwärmt, dann destillirt, wobei die Temperatur möglichst lange auf 140—150° zu erhalten ist. Beim Steigern der Temperatur bis zum starken Kochen würde Zersetzung eintreten.

Eigenschaften. Farbloses Oel. Schwerer als Wasser. Riecht schwach nach Zimmtöl. Reagirt alkalisch.

Zersetzungen. 1. Wird an feuchter Luft gelb, dann röthlich, indem sich ein rother, schwer zu entfernender Farbstoff bildet. 2. Löst sich leicht unter geringer Temperaturerhöhung im Iodvinafer, das Gemenge ist nach 24 Stunden mit grofsen Krystalltafeln durchzogen, die nach einigen Tagen zerfallen, trübt sich dann und scheidet Vinetriphenylhydrat (oder Vinebicinnamylamin) als rothes Oel ab.

Verbindungen. Löst sich schwer in Wasser. Die Salze, mit Ausnahme des Platindoppelsalzes, verändern sich leicht an der Luft, besonders in wässriger oder weingeistiger Lösung, hierbei entsteht ein rother Farbstoff.

Hydrochlor-Bicinnamylamin. — Concentrirte Salzsäure verändert farbloses Bicinnamylamin nicht, Weingeist von 95 Proc. macht die Mischung zur farblosen Krystallmasse erstarren, die mit absolutem Weingeist zu waschen ist.

Glänzende, etwas röthliche Blättchen. Bei Ausschluss von feuchter Luft ziemlich unveränderlich.

Verändert sich in Wasser, Weingeist oder Aether gelöst rasch, krystallisirt dann nur nach dem Verdunsten im Vacuum über Vitriolöl.

Löst sich leicht in Wasser und Weingeist, schwieriger in wasserfreiem Weingeist und Aether. Scheidet sich, mit wasserhaltigem Aether übergossen, als Oel ab, löst sich dann auf Zusatz von Weingeist.

Chlorquecksilber-Bicinnamylamin krystallisirt in Blättchen. Zerfällt beim Umkrystallisiren.

Bicinnamylamin gibt mit salpetersaurem *Silberoxyd* weifslichgelbe, wenig krystallische Verbindung, die bald, vielleicht weil Zimmtaldehyd anhing, kastanienbraun wird.

Chlorplatin-Bicinnamylamin. — Man fügt neutrales weingeistiges Zweifach-Chlorplatin zu weingeistigem Bicinnamylamin, wo hellkastanienbraunes, voluminöses, körnig-krystallisches Salz niederfällt. Zieht, frisch gefällt, leicht Wasser an, ist nach dem Trocknen luftbeständig. Wird beim Erhitzen mit Natronkalk nur zum Theil unter Ammoniakbildung zerstört. Löst sich leicht in Wasser und Weingeist.

			GÖSSMANN.
36 C	216	52,08	52,22
N	14	3,38	
15 H	15	3,62	3,88
Pt	99	23,80	23,48
2 Cl	70	17,12	
$C^{36}NH^{15},PtCl^2$	414	100,00	

Chlorplatin-salzsaures Bicinnamylamin. — Man versetzt weingeistiges Bicinnamylamin mit frisch gelöstem, weingeistigen Zweifach-Chlorplatin von mäfsiger Concentration, wo dunkelgelbe, voluminöse Flocken niederfallen, durch Aetherweingeist zu waschen. (Wäscht man mit Weingeist aus, so backen die Flocken harzartig zusammen.)

Krystallisirt aus weingeistiger Lösung beim Verdunsten über Vitriolöl in kastanienbraunen, glasglänzenden, 0,3 bis 0,5 M.M. grofsen Krystallen des regulären Systems. Nach dem Trocknen luftbeständig, nicht wenn überschüssiges Zweifach-Chlorplatin anhängt.

			GÖSSMANN.
36 C	216	47,88	47,49
N	14	3,10	
16 H	16	3,55	3,51
Pt	99	21,86	22,18
3 Cl	106,5	23,61	23,50
$C^{36}NH^{15},HCl+PtCl^2$	451,5	100,00	

Oxalsaures Bicinnamylamin. — Durch Lösen von Bicinnamylamin in weingeistiger Oxalsäure und wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist erhalten, zerfliefsliche Nadeln.

Vinebicinnamylamin.

$$C^{40}NH^{19} = C^{12}(C^{4}H^{5})(C^{18}H^{7})NH^{5},H^{2}.$$

GÖSSMANN. *Ann. Pharm.* 100, 65.

Nach GÖSSMANN Triphenyläthylammoniumoxydhydrat $= C^{40}NH^{20}O,HO$.

Man schliefst Bicinnamylamin mit überschüssigem Iodvinafer in Glasröhren ein, und überlässt das Gemenge mehrere Wochen sich selbst oder erhitzt im Wasserbade, bis die anfangs entstandenen Krystalltafeln verschwunden sind und die sich darauf allmählig abscheidende, rothe Oelschicht nicht mehr zunimmt. Man öffnet die Röhren, löst den Inhalt in Weingeist, digerirt die stark saure Lösung mit überschüssigem Silberoxyd, filtrirt und fällt das gelöste Silberoxyd durch wenig Salzsäure. Die weingeistige Lösung scheidet, mit wenig Wasser vermischt, die Base als Oel ab, aber in viel Wasser gegossen trübt sich die Lösung nur bei Gegenwart anhängender, durch Filtriren durch ein nasses Filter zu entfernender Kohlenwasserstoffe.

Geruchloses Oel. Schmeckt stark und angenehm bitter. Reagirt stark alkalisch.

Löst sich ziemlich schwer in Wasser, die Lösung scheidet beim Kochen Oeltropfen ab.

Die Vinebicinnamylamin-Salze sind zerfliefslich. Die Base löst Silberoxyd auf.

Chlorplatin-salzsaures Vinebicinnamylamin. — Neutrales Zweifach-Chlorplatin fällt aus salzsaurem Vinebicinnamylamin reichlichen, isabellgelben, krystallischen Niederschlag, die filtrirte Lösung scheidet beim raschen Einengen gelbrothe, glänzende Schuppen aus.

Schmilzt mit zur Lösung unzureichendem Wasser gekocht zum Harz. Die langsam verdunstete Lösung setzt glasglänzende, dunkelziegelrothe, reguläre Krystalle ab, die bei 90—100° dunkler und matt werden, sich dann bei 120° nicht weiter verändern.

			GÖSSMANN.
40 C	240	50,08	49,96
N	14	2,92	2,91
20 H	20	4,17	4,25
Pt	99	20,60	20,78
3 Cl	106,5	22,23	21,80
$C^{40}NH^{19},HCl + PtCl^{2}$	479,5	100,00	99,70

Vinebicinnamylamin löst sich leicht in Weingeist.

Stammkern $C^{18}H^{10}$.

Phloretinsäure.

$C^{18}H^{10}O^6 = C^{18}H^{10},O^6$.

Hlasiwetz (1855). *Wien. Acad. Ber.* 17, 382. *J. pr. Ch.* 67, 105; Ausz. *Ann. Pharm.* 96, 118. — *J. pr. Ch.* 69, 107. — *Ann. Pharm.* 102, 145. *Wien. Acad. Ber.* 24, 237. *Chem. Centralbl.* 1857, 721. *J. pr. Ch.* 72, 395.

Darstellung. Man löst Phloretin in so viel Kalilauge von 1,25 spec. Gew., dafs etwa 200 Cc. auf 1 Loth Phloretin kommen, und dampft kochend ein, bis die Masse dick und breiartig geworden. Man löst, behandelt mit Kohlensäure, verdunstet wieder, kocht den Rückstand mit Weingeist aus, und versetzt die durch Stehen geklärte und vom als Oel ausgeschiedenen Phloroglucin-Kali abgegossene weingeistige Lösung mit Aether, wo phloretinsaures Kali sich als ölige Schicht am Boden sammelt. Man decanthirt den überstehenden Aether, löst das phloretinsaure Kali in Wasser, verjagt durch Kochen die letzten Reste Aether und versetzt die wieder zum Syrup verdunstete und erkältete Lösung mit Salzsäure in reichlichem Ueberschuss, wo sie zum Krystallbrei erstarrt, der durch Abpressen, Umkrystallisiren aus starkem Weingeist, der etwas Chlorkalium zurücklässt, dann aus Wasser mit Hülfe von etwas Thierkohle gereinigt wird. ($C^{30}H^{14}O^{10} + 2HO = C^{18}H^{10}O^6 + C^{12}H^6O^6$.) Das zugleich entstandene Phloroglucin bleibt beim kohlensauren Kali zurück, wenn die angegebene Menge Kali genommen wurde, bei weniger Kali würde Weingeist davon auflösen.

Eigenschaften. Aus Wasser krystallisirt zolllange spröde Säulen des 2- und 1-gliedrigen Systems, deren Flächen nicht spiegeln, aus Aether angeschossen dicke zolllange und $1/_2$ Zoll breite Krystalle mit unvollkommen spiegelnden Flächen. 2- und 1gliedrig. $OP . \infty P\infty . -P\infty . +\frac{5}{2}P\infty . [P\infty] + P$ u.n. $- P\infty : \infty P$ $m = 138°51'$; $+\frac{5}{2}P\infty : \infty P\infty = 143°19'$; $[P\infty] : OP = 114°15'$.

Schmilzt bei 128—130° ohne Gewichtsverlust, erstarrt krystallisch. Luftbeständig. Schmeckt säuerlich, zusammenziehend. Reagirt stark sauer.

			Hlasiwetz. Mittel.
18 C	108	65,06	64,93
10 H	10	6,02	6,25
6 O	48	29,92	28,82
$C^{18}H^{10}O^6$	166	100,00	100,00

Hlasiwetz gab zuerst die Formel $C^{18}H^{11}O^6$, die Gerhardt (*Traité* 4, 1068) und Er später in $C^{18}H^{10}O^6$ umänderten. Vergl. auch *Lieb. Kopp, Jahresber.* 1857, 327 und Wurtz, *N. Ann. Ch. Phys.* 52, 336. Homolog der *Salicylsäure.*

Zersetzungen. 1. Gibt beim *Erhitzen* stechenden Dampf, brennt und lässt sehr wenig Kohle. 2. Bildet mit *Brom* Bibromphloretinsäure. 3. Trägt man zerriebene Phloretinsäure in einen mit *Chlorgas* gefüllten Kolben, so schmilzt sie unter Wärmeentwicklung, die Farbe des Chlors verschwindet und Salzsäuregas tritt an seine Stelle. Das Product löst sich nicht in Wasser, aber in Weingeist und Aether, nach deren Verdunsten klebrige weiche Masse bleibt, die mit Natron eine nach langer Zeit zur zerfliefslichen Krystallmasse erstarrende Verbindung bildet. 4. Färbt sich mit Salzsäure und *chlorsaurem*

Kali anfangs rothbraun, entwickelt beim Erwärmen reichlich Gase, wird wieder gelb und verwandelt sich zum Theil in gelbe Flocken. 5. Mit *5fach Chlorphosphor* zusammengerieben, wird die Phloretinsäure flüssig und warm und entwickelt unter Aufbrausen viel Salzsäuregas. Das Product lässt beim Destilliren bei 110° Chlorphosphorsäure übergehen und hinterlässt als Rückstand rauchende Flüssigkeit, die mit Wasser in Phloretinsäure, Salzsäure und Phosphorsäure zerfällt, bei stärkerem Erhitzen braun wird, aufschäumt und wenig Chlorphosphorsäure übergehen lässt, während Kohle bleibt. 6. Giefst man concentrirte *Salpetersäure* auf Phloretinsäure, so löst sich die Säure unter Freiwerden von Wärme, Aufschäumen und Entwicklung rother Dämpfe zur rothen Flüssigkeit, die sich beim Erkalten mit gelben Krystallen von Binitrophloretinsäure erfüllt. Wird dabei nicht abgekühlt, so entsteht auch Oxalsäure. — Trägt man zerriebene Phloretinsäure allmählig in kalte concentrirte Salpetersäure, so löst sie sich ohne Bildung rother Dämpfe, nach einiger Zeit krystallisirt Binitrophloretinsäure. — Tropft man Salpetersäure in warme wässrige Phloretinsäure, so tritt Aufbrausen ein, Entwicklung von Untersalpetersäure, Färbung der Flüssigkeit und Ausscheidung brauner Harztropfen, die bei fortgesetztem Erwärmen unter Zusatz von wenig Salpetersäure verschwinden, während nach kurzer Zeit Binitrophloretinsäure anschiefst. 7. Phloretinsaurer Baryt gibt beim Erhitzen mit *Aetzkalk* und etwas Glaspulver Phloretol als braunes, öliges Destillat ($C^{18}H^{10}O^6 + 2BaO = C^{16}H^{10}O^2 + 2BaOCO^2$). Dieselbe Verbindung wird beim Destilliren des phloretinsauren Kalks mit ameisensaurem Kalk erhalten. 8. Entwickelt mit *Chloracetyl* (oder Chlorbutyral oder Chlorbenzoyl) Salzsäure und bildet eigenthümliche Säuren.

Verbindungen. *Mit Wasser*. Phloretinsäure löst sich etwas weniger in Wasser als in Weingeist. Die Lösung kann ohne Zersetzung anhaltend gekocht werden, sie färbt sich mit Ammoniak an der Luft roth, mit Chlorkalklösung vorübergehend braunroth, mit Anderthalb-Chloreisen grün. Die mit Ammoniak übersättigte Lösung reducirt salpetersaures Silberoxyd beim Erwärmen.

Die Phloretinsäure ist zweibasisch. Sie bildet halbsaure (neutrale) $C^{18}H^8M^2O^6$, und einfachsaure (saure) Salze $C^{18}H^9MO^6$. Hlasiwetz schreibt die halbsauren Salze $C^{18}H^9O^5,2MO$, und nimmt kein Wasser in ihnen an, aber es scheint wahrscheinlicher und den salicylsauren Salzen entsprechender, sie als $C^{18}H^8O^4,2MO$ und in ihnen 1 At. Aq. anzunehmen. Uebrigens könnte auch dieses die Ansicht von Hlasiwetz sein, wofür die Angaben (*J. pr. Ch.* 72, 402) über den Krystallwassergehalt des Kupfer- und Barytsalzes sprechen. — Sie zersetzt die kohlensauren Salze mit Leichtigkeit meistens bis zur Bildung von einfach-saurem Salz. Die phloretinsauren Salze sind sämmtlich krystallisirbar. Die einfachsauren reagiren neutral, die halbsauren alkalisch. Sie entwickeln beim Erhitzen Geruch nach Carbolsäure.

Phloretinsaures Kali. — *Einfach*. — 1. Wird aus kohlensaurem Kali und wässriger Phloretinsäure erhalten. 2. Man mischt wässrige Phloretinsäure mit Kalilauge, sättigt mit Kohlensäure, verdunstet, zieht die trockne Masse mit starkem Weingeist aus und

reinigt das angeschossene Salz durch Pressen und Umkrystallisiren. Durch freiwilliges Verdunsten der weingeistigen Lösung erhalten farblose strahlige Blätter oder ansehnliche Säulen. Schmeckt salzig, warm. Verwittert an der Luft. Verliert das Krystallwasser bei 100° völlig. Färbt sich in alkalischer Lösung der Luft ausgesetzt braun.

			HLASIWETZ. Bei 100°
18 C	108	52,88	52,36
9 H	9	4,40	4,91
5 O	40	19,59	19,99
KO	47,2	23,13	22,74
$C^{18}H^9KO^6$	204,2	100,00	100,00

Phloretinsaures Natron. — *Einfach.* — Wird wie das Kalisalz dargestellt. Krystallisirt aus der sehr concentrirten Lösung, die sich an der Luft leicht röthlich färbt, in strahligen Säulen, die beim Liegen an der Luft verwittern.

			HLASIWETZ. Bei 100°.
$C^{18}H^9O^5$	157	83,51	
NaO	31	16,49	16,15
$C^{18}H^9NaO^6$	188	100,00	

Phloretinsaurer Baryt. — a. *Halb.* — Sehr concentrirtes Barytwasser fällt aus der kochenden Lösung von b. voluminösen Niederschlag, der rasch abgepresst und aus kochendem Wasser umkrystallisirt, in Warzen erhalten wird. Reagirt alkalisch. Wird durch Kohlensäure zersetzt. Hält bei 100° 4 At. (*Ann. Pharm* 102, 149) [5 At (*J. pr. Ch.* 72, 402)] Krystallwasser, die bei 160° entweichen.

			HLASIWETZ. Bei 100°.
18 C	108	31,19	31,60
13 H	13	3,75	3,81
9 O	72	20,81	20,33
2 BaO	153,2	44,25	44,26
$C^{18}H^8Ba^2O^6+5Aq.$	346,2	100,00	100,00

			HLASIWETZ. Bei 100° (160°?) getrocknet.
18 C	108	34,81	34,40
9 H	9	2,91	3,00
5 O	40	12,88	13,03
2 BaO	153,2	49,40	49,57
$C^{18}H^8Ba^2O^6,+Aq.$	310,2	100,00	100,00

Ist nach HLASIWETZ $C^{18}H^9O^5,2BaO$.

b. *Einfach.* — Man sättigt erwärmte wässrige Phloretinsäure mit kohlensaurem Baryt. Schöne, lange, flache, durchsichtige Säulen, die bei 100° matt werden.

			Hlasiwetz. Bei 100°.
18 C	168	46,23	46,08
9 H	9	3,85	4,14
5 O	40	17,13	17,46
BaO	76,6	32,79	32,32
$C^{18}H^9BaO^6$	233,6	100,00	100,00

Phloretinsaurer Kalk. — *Einfach.* — Fällt nieder beim Hinzufügen von Zuckerkalklösung zum concentrirten wässrigen halbphloretinsauren Kalk bis zur alkalischen Reaction. Krystallisirt im Vacuum in weifsen, alkalisch reagirenden Blättchen. Wird durch Kohlensäure zersetzt.

Phloretinsaure Magnesia. — Aus kohlensaurer Bittererde und Phloretinsäurelösung. Farblose wawellitartige Krystalldrusen.

Phloretinsaures Zinkoxyd. — a. *Halb.* — Scheint als unlöslicher Niederschlag beim Kochen von Phloretinsäure mit überschüssigem kohlensaurem Zinkoxyd zu entstehen und bleibt bei diesem zurück, während b. in Lösung geht.

b. *Einfach.* — Wird wie das Barytsalz erhalten. Krystallisirt aus der kochend filtrirten Flüssigkeit sogleich in atlasglänzenden, cholesterinartigen, flachen Säulen und Blättchen. Luftbeständig. Sehr schwer löslich.

			Hlasiwetz. Bei 100°.
18 C	108	54,68	54,47
9 H	9	4,56	5,04
5 O	40	20,25	
ZnO	40,5	20,51	
$C^{18}H^9ZnO^6$	197,5	100,00	

Phloretinsaures Bleioxyd. — Wässrige Phloretinsäure fällt Bleiessig.

a. *Halb.* — Man sättigt Phloretinsäure mit kohlensaurem Bleioxyd, filtrirt und versetzt die heifse Lösung mit Bleiessig, wo schwerer voluminöser Niederschlag entsteht. Dieser wird schnell abfiltrirt und ausgewaschen. Zersetzt sich etwas beim Waschen. Hat bei verschiedeuer Bereitung etwas andere Zusammensetzung.

			Hlasiwetz. Bei 120°. Mittel.
18 C	108	28,39	27,26
9 H	9	2,37	2,92
5 O	40	10,52	11,53
2 PbO	223,6	58,72	58,29
$C^{18}H^8Pb^2O^6+Aq.$	380,6	100,00	100,00

Ist nach Hlasiwetz $C^{18}H^9O^5,2PbO$.

b. *Drittel.* — Bleiessig fällt in der Kälte aus der mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigten Lösung von Phloretinsäure an Bleioxyd reicheres Salz, nahezu der Formel $C^{18}H^6O^4,3PbO+2Aq.$ entsprechend.

Phloretinsaures Kupferoxyd. — a. *Halb.* — Scheidet sich bei anhaltendem Erwärmen oder beim Kochen der ätherischen Lösung von b. in sehr schönen glänzenden, blaugrünen Flittern aus. Hält bei 100° getrocknet 31,97 Proc. CuO, ist also $C^{18}H^{8}Cu^{2}O^{6}$,+2Aq. ($C^{18}H^{9}O^{5}$,2CuO+Aq. *Ann. Pharm.* 102, 150; $C^{18}H^{8}O^{4}$,2CuO+Aq. *J. pr. Ch.* 72, 403. HLASIWETZ), was 32,29 Proc. CuO verlangt.

			HLASIWETZ. Bei 120°.
18 C	108	45,64	45,51
9 H	9	3,80	4,10
5 O	40	17,32	
2 CuO	79,6	33,64	
$C^{18}H^{8}Cu^{2}O^{6}$+Aq.	236,6	100,00	

Ist nach HLASIWETZ bei 120° $C^{18}H^{9}O^{5}$,2CuO.

b. *Einfach.* — Wird wie das salicylsaure Kupferoxyd b. (VI, 198) dargestellt.

Smaragdgrüne Säulen, die bei 100° 8,56 Proc. Wasser verlieren. (2 At. = 8,38 Proc.) Löst sich schwierig in Wasser und Weingeist, leicht in Aether mit intensiv smaragdgrüner Farbe.

			HLASIWETZ.
18 C	108	54,91	54,88
9 H	9	4,57	4,89
5 O	40	20,34	19,72
CuO	39,8	20,18	20,51
$C^{18}H^{9}CuO^{6}$	196,8	100,00	100,00

Phloretinsaures Quecksilberoxydul. — Phloretinsäure gibt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul krystallischen, aus Nadeln bestehenden Niederschlag.

Phloretinsaures Quecksilberoxyd. — Neutrales salpetersaures Quecksilberoxyd fällt aus Phloretinsäurelösungen krystallischen Niederschlag. Durchsichtige Tafeln.

Phloretinsaures Silberoxyd. — *Einfach.* — Man fällt phloretinsaures Natron mit salpetersaurem Silberoxyd. Die Flüssigkeit erstarrt zum Krystallbrei, der bei Lichtabschlufs filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen, dann zwischen Papier und endlich bei 100° getrocknet wird.

Blendend weifse Nadeln, im feuchten Zustande leicht am Lichte schwarz werdend. Löst sich leicht in Ammoniak und in Essigsäure.

			HLASIWETZ.
18 C	108	39,54	39,11
9 H	9	3,29	3,33
5 O	40	14,64	14,78
AgO	116,1	42,53	42,78
$C^{18}H^{9}AgO^{6}$	273,1	100,00	100,00

Phloretinsaurer Harnstoff. — Wird aus einer Lösung von 3 Theilen Harnstoff und 1 Th. Phloretinsäure krystallisirt erhalten.

Breite glänzende Blätter oder federförmig zerschlitzte Krystalle.

			Hlasiwetz.
18 C	228	58,16	58,84
2 N	28	7,14	
24 H	24	6,01	6,42
14 O	112	28,69	
$2C^{18}H^{10}O^6,C^2N^2H^4O^2$	392	100,00	

Hlasiwetz gab früher die Formel $2(C^{18}H^{10}O^5),C^2H^4N^2O^2,HO$; nach der später von Ihm berichtigten Zusammensetzung der Phloretinsäure erscheint die obige am wahrscheinlichsten.

Phloretinschwefelsäure.

$$C^{18}H^{10}S^2O^{12}=C^{18}H^{10}O^6,2SO^3.$$

Nachbaur. *Wien. Acad. Ber.* 30, 122. *Chem. Centr.* 1858, 593.

Sulphophloretinsäure.

Darstellung. Man leitet den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure über in einem kalt gehaltenen Kolben befindliche zerriebene Phloretinsäure, bis sie zu einer gelben, teigigen Masse zerflossen ist. Man behandelt mit kaltem Wasser, welches unveränderte Phloretinsäure zurückläfst, filtrirt und sättigt mit kohlensaurem Baryt. Die vom schwefelsauren und überschüssigen kohlensauren Baryt abfiltrirte Lösung von phloretinschwefelsaurem Baryt wird mit Schwefelsäure zerlegt, die überschüssige Schwefelsäure durch kohlensaures Bleioxyd, das in geringer Menge gelöste Bleioxyd durch Hydrothion entfernt, und die von den Niederschlägen abfiltrirte Lösung im Wasserbade verdunstet, wo Phloretinschwefelsäure als schwachgefärbter, sehr saurer Syrup zurückbleibt, der schwierig krystallisirt.

Löst sich sehr leicht in Wasser.

Die Phloretinschwefelsäure ist zweibasisch. Sie bildet halbsaure (neutrale) und einfachsaure (saure) Salze. Nur halbsaure Salze sind untersucht.

Phloretinschwefelsaures Natron. — *Halb.* — Wird durch Zersetzung des wässrigen phloretinschwefelsauren Baryts mit schwefelsauren Natron beim Verdunsten der filtrirten Lösung in schwach gelblichen harten Krystallrinden erhalten.

Verliert sein Krystallwasser vollständig bei 200°. Löst sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist und Aether.

			Nachbaur.
18 C	108	37,24	37,34
8 H	8	2,76	2,99
2 S	32	11,04	
2 NaO	62	21,38	21,30
10 O	80	27,58	
$C^{18}H^8Na^2O^6,2SO^3$	290	100,00	

Phloretinschwefelsaurer Baryt. — *Halb.* — (Darstellung VI, 666) Krystallisirt beim Verdunsten der Lösung in ziemlich guten, harten, wohl 3 u. 1axigen Krystallen. Hält 12,4 Proc. Wasser = 6 At. (Rechnung 11,2 Proc.), die erst bei 160° völlig fortgehen.

Löst sich nicht in Weingeist und Aether.

			Nachbaur.
18 C	108	25,48	25,60
8 H	8	3,21	3,31
2 S	32	10,26	
2 BaO	152	40,00	39,92
10 O	80	21,05	
$C^{18}H^8Ba^2O^6,2SO^3$	380	100,00	

Phloretinschwefelsaurer Kalk. — *Halb.* — Wird durch Sättigen der Phloretinsäure mit kohlensaurem Kalk erhalten und bleibt beim Verdunsten der Lösung als krystallische Masse zurück.

Hält lufttrocken 20,7 Proc. Wasser, die bei 170° fortgehen, = 8 At. (Rechnung = 18,3 Proc.).

			Nachbaur. Bei 170°.
18 C	108	38,02	38,22
8 H	8	2,81	3,00
2 S	32	11,29	
2 CaO	56	19,71	19,85
10 O	80	28,17	
$C^{18}H^8Ca^2O^6,2SO^3$	284	100,00	

Phloretinschwefelsaure Bittererde. — Die durch Sättigen der Phloretinschwefelsäure mit kohlensaurer Bittererde erhaltene Lösung läfst beim Verdunsten an der Luft gummiartige, später hart und zerreiblich werdende Masse. Hält 11,02 Proc. Wasser = 4 At. (Rechnung = 11,84 Proc.)

			Nachbaur.
18 C	108	40,29	40,56
8 H	8	2,98	3,38
2 S	32	11,96	
2 MgO	40	14,92	15,08
10 O	80	29,85	
$C^{18}H^8Mg^2O^6,2SO^3$	268	100,00	

Phloretinschwefelsäure löst sich sehr leicht in *Weingeist*.

Weinphloretinsäure.

$$C^{22}H^{14}O^6 = C^4H^6O^2,C^{18}H^8O^4.$$

Hlasiwetz. *Ann. Pharm.* 102, 151.

Phloretinsaures Aethyloxyd.

Man erhitzt phloretinsaures Kali (oder Silberoxyd) mit überschüssigem Iodvinafer und etwas Weingeist in verschlossenem Rohr einige Stunden im Wasserbade, wo sich aus dem anfangs gleichförmigen Gemenge fast alles Iodkalium ausgeschieden hat, befreit die etwas gelbliche Flüssigkeit im Wasserbade von Weingeist und überschüssigem Iodvinafer, erhitzt den Rückstand im Oelbade auf 230 bis 240°, um alle fremden Bestandtheile zu verflüchtigen, destillirt ihn dann über freiem Feuer, schüttelt das Destillat mit Silber und rectificirt.

Farblos, dickflüssig. Kocht noch nicht bei 265°. Riecht schwach. Schmeckt kratzend. Macht auf Papier Fettflecke.

			Hlasiwetz.
22 C	132	68,04	68,15
14 H	14	7,22	7,55
6 O	48	25,72	24,30
$C^{22}H^{14}O^6$	194	100,00	100,00

Läfst sich nicht entzünden. Verbreitet auf Platin erhitzt reizenden Dampf. Bildet mit Ammoniak in Berührung Phloretylaminsäure. Bildet mit Salpetersäure Wein-Binitrophloretinsäure.

Löst sich in Weingeist und Aether, Wasser fällt die Lösung.

Amylphloretinsäure.

$C^{28}H^{20}O^6 = C^{10}H^{12}O^2, C^{18}H^8O^4$.

Hlasiwetz. *Ann. Pharm.* 102, 154; *J. pr. Chem.* 72, 407.

Phloretinsaures Amyloxyd.

Darstellung. Man erhitzt sehr concentrirtes weingeistiges phloretinsaures Kali mit Iodmylafer lange Zeit im Oelbade zum Sieden, giefst nach dem Erkalten die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Iodkalium ab, erhitzt sie auf 140° so lange noch etwas übergeht, und behandelt den Rückstand mit warmem Wasser, welches noch Iodkalium löst und die Amylphloretinsäure als gefärbtes schweres Oel ausscheidet. Man verjagt aus diesem das Wasser durch Erhitzen, entfernt eine kleine Menge Iod durch Silber, erhitzt längere Zeit auf 140°, bis nichts mehr übergeht, und destillirt das Rückbleibende im gebogenen, stark geneigten Rohr über freiem Feuer.

Farblos, sehr dickflüssig. Riecht schwach, ranzig. Schmeckt scharf, kratzend. Siedet erst über 290°.

			Hlasiwetz.
28 C	168	71,18	71,42
20 H	20	8,47	8,43
6 O	48	20,35	20,15
$C^{28}H^{20}O^6$	236	100,00	100,00

Wird durch *Salpetersäure* in eine krystallisirbare, der Wein-Binitrophloretinsäure ähnliche Verbindung verwandelt.

Löst sich in Weingeist und Aether wie die Weinphloretinsäure.

Nachtrag.

Phloretol.

$C^{16}H^{10}O^2 = C^{16}H^{10}, O^2$.

Hlasiwetz. *Ann. Pharm.* 102, 166.

Man destillirt in kleinen Portionen ein Gemenge von phloretinsaurem Baryt mit Aetzkalk und wenig Glaspulver über freiem Feuer, entwässert das braune ölige Destillat durch Decanthiren und Trocknen über Chlorcalcium und rectificirt es.

Farbloses, stark lichtbrechendes Oel, das bei —18° dickflüssig wird, bei 190—200° kocht. Spec. Gew. 1,0374 bei 12°. Riecht gewürzhaft, an Carbolsäure erinnernd, schmeckt brennend. Verursacht auf die Haut gebracht Brennen. Macht Eiweifs fast so schnell gerinnen wie Carbolsäure. Ein mit wässrigem Phloretol, dann mit Salzsäure getränkter Fichtenspahn nimmt nach dem Trocknen in

der Sonne eine ähnliche Färbung an, wie ein mit Carbolsäure getränkter. Dampfdichte = 4,22.

			Hlasiwetz.
16 C	96	78,68	78,70
10 H	10	8,19	8,17
2 O	16	13,13	13,23
$C^{16}H^{10}O^2$	122	100,00	100,00

	Maass.	Dampfdichte.
C-Dampf	16	6,6560
H-Gas	10	0,6930
O-Gas	1	1,1093
Phoretoldampf	2	8,4583
	1	4,2291

Isomer dem Phenetol. Verhält sich zur Phloretinsäure wie Carbolsäure zur Salicylsäure.

Zersetzungen. 1. Wird in *luft*haltenden Gefäfsen gelblich, riecht dann nach Styrol. 2. Läfst sich durch einen Docht aufgesaugt entzünden, *brennt* mit leuchtender, rufsender Flamme. 3. Löst sich in *Vitriolöl*, Wasser fällt die Lösung nach einigem Stehen nicht mehr, die dann eine, mit Baryt ein lösliches, leicht zersetzbares Salz bildende, gepaarte Schwefelsäure enthält. 4. Entwickelt, mit *Brom* übergossen, Hydrobrom, läfst nach dem Verdunsten des überschüssigen Broms weifses krystallisches, nicht in Wasser, aber in Weingeist lösliches Substitutionsproduct. 6. Gibt mit *Chlor* ein Substitutionsproduct. 7. Zischt beim Eintropfen in starke Salpetersäure wie glühendes Metall, bildet unter heftiger Reaction und Entwicklung von Untersalpetersäure Trinitrophloretol.

Phloretol löst sich wenig in Wasser. Es mischt sich mit *Weingeist* und *Aether* nach allen Verhältnissen.

Trinitrophloretol.

$$C^{16}N^3H^7O^{14} = C^{16}X^3H^7,O^2.$$

Hlasiwetz. *Ann. Pharm.* 102, 167.

Man trägt Phloretol vorsichtig tropfenweise in starke Salpetersäure, erhitzt nach dem Eintragen bis zum Verschwinden der ausgeschiedenen Harztropfen, wäscht die nach mehrstündigem Stehen gebildeten Krystalle mit kaltem Wasser, und läfst aus Weingeist krystallisiren. Hält 15,56 Proc. N. (Rechnung 16,34 Proc.)

Sauerstoffkern $C^{18}H^8O^2$.

Cumarsäure $C^{18}H^8O^6 = C^{18}H^8O^2,O^4$.

Delalande. *N. Ann. Ch. Phys.* 6, 343; *J. pr. Ch.* 28, 356; *Ann. Pharm.* 45, 332.
Bleibtreu. *Ann. Pharm.* 59, 183.

Cumarinsäure. Acide cumarique.

Darstellung. Man kocht Cumarin mit concentrirter Kalilauge (der noch Stücke Kalihydrat beigefügt sind, Bleibtreu), löst die Masse in Was-

ser und fällt die Cumarsäure durch eine stärkere Säure. DELALANDE. Von der zugleich in geringer Menge gebildeten Salicylsäure befreit BLEIBTREU die Cumarsäure durch Umkrystallisiren aus kochendem und Waschen mit kaltem Wasser, bis das Abfliefsende Eisenoxydsalze nicht mehr violett färbt, löst dann zur Entfernung unzersetzten Cumarins in Ammoniak, kocht das überschüssige Ammoniak fort, fällt durch salpeters. Silberoxyd, sammelt den gelbweifsen Niederschlag, wäscht ihn mit Wasser, dann mit Weingeist und Aether, zersetzt ihn mit Salzsäure, zieht die Cumarsäure mit Aether aus, verdunstet den Aether und krystallisirt die Säure aus kochendem Wasser um.

Eigenschaften. Durchsichtige, stark glänzende Blättchen. DELALANDE. Spröde. Schmilzt gegen 190°. BLEIBTREU. Schmeckt bitter. DELALANDE. Röthet Lackmus.

			DELALANDE.	BLEIBTREU. Bei 100°.
18 C	108	65,85	65,34	65,61
8 H	8	4,88	5,03	4,98
6 O	48	29,27	29,63	29,41
$C^{18}H^8O^6$	164	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Liefert bei der *Destillation* nach Benzoesäure riechende Dämpfe, ein flüchtiges Oel, das Eisenoxydsalze röthet und sich mit Kali verbindet und läfst Harz als Rückstand. DELALANDE. Zersetzt sich über 190° erhitzt theilweise, es sublimiren weifse, glänzende Krystalle und brauner Rückstand bleibt. BLEIBTREU. 2. Wird beim Schmelzen mit *Kalihydrat* in Salicylsäure verwandelt. $C^{18}H^8O^6 + 8HO = C^{14}H^6O^6 + 4CO^2 + 10H$. BLEIBTREU. (Vergl. unten). Daneben scheint Essigsäure zu entstehen, wohl nach der Gleichung $C^{18}H^8O^6 + 2KO,HO = C^4H^3O^3,KO + C^{14}H^5O^5,KO + 2H$. CHIOZZA (*J. pr. Ch.* 61, 235).

Cumarsäure löst sich in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten.

Sie neutralisirt die Basen völlig. DELALANDE. Sie treibt aus kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus. BLEIBTREU.

Sie röthet die Eisenoxydsalze, DELALANDE, nur wenn sie mit Salicylsäure verunreinigt ist. BLEIBTREU.

Das Ammoniaksalz fällt nicht die *Barytsalze*, es fällt aus essigsaurem *Bleioxyd* weifses, in Wasser lösliches Pulver. BLEIBTREU.

Cumarsaures Silberoxyd. a. Salpetersaures Silberoxyd fällt aus überschüssigem cumarsaurem Ammoniak, das freies Ammoniak enthält, pomeranzengelbe Flocken, die sich an der Luft bräunen und bei 100° sogleich zersetzt werden. BLEIBTREU.

b. Man fällt das neutrale Ammoniaksalz durch salpetersaures Silberoxyd. Gelbweisses, schnell niederfallendes Pulver. — Bleibt an der Luft und bei 100° unverändert. BLEIBTREU.

			DELALANDE.	BLEIBTREU.
18 C	108	39,84	39,8	40,00
7 H	7	2,58	2,6	2,64
Ag	108,1	39,86	39,5	39,72
6 O	48	17,72	18,1	17,64
$C^{18}AgH^7O^6$	271,1	100,00	100,0	100,00

Cumarsäure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*. BLEIBTREU.

Insolinsäure.

$C^{18}H^8O^8 = C^{18}H^8O^2,O^6$.

A. W. Hofmann (1856). *Ann. Pharm.* 97, 197; Ausz. *Compt. rend.* 41, 718.

Acide cumino-cyminique. Persoz.

Von Persoz (*Compt. rend.* 13, 433; *J. pr. Chem.* 25, 59) 1842 zuerst beobachtet, von Hofmann untersucht.

Bildung. Beim Kochen von römisch Kümmelöl, Cuminol, Cuminsäure oder Cymen mit 2fach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

Darstellung. Man erhitzt 1 Th. Cuminsäure, oder Cymen, oder römisch Kümmelöl langsam und bei guter Abkühlung mit einem Gemisch von 2fach-chromsaurem Kali, 8 Th. Vitriolöl und 12 Th. Wasser, so dass das Verflüchtigte zurückfliefst, bis sich beim Erkalten kein Oel und keine Krystalle mehr ausscheiden, sondern alles in pulvrige Insolinsäure und halbgeschmolzenes insolinsaures Chromoxyd verwandelt ist. Man filtrirt, wäscht den Rückstand mit Wasser, kocht ihn mit Ammoniak, filtrirt vom ausgeschiedenen Chromoxyd ab und übersättigt das Filtrat mit Salzsäure, wo Insolinsäure als weifses Pulver niederfällt und durch Auskochen mit Wasser, dann mit Weingeist rein erhalten wird. Hofmann. Persoz liefs ein Gemenge von 1 Th. 2fach-chromsaurem Kali, 2,2 Th. Vitriolöl und 8 Th. Wasser bei 60—70° auf römisch Kümmelöl wirken, filtrirte von der beim Erkalten ausgeschiedenen Cuminsäure und erhitzte zum Sieden, wo sich seine *acide cumino-cyminique* unter Aufbrausen der Flüssigkeit ausschied.

Eigenschaften. Weifses, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver. Geruchlos, geschmacklos. Schmilzt bei sehr hoher Temperatur. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Hofmann. Flüchtig, ohne zu schmelzen. Schwerer als Wasser. Persoz. Reagirt, in kochendem Wasser gelöst, stark sauer. Hofmann.

			Hofmann. Mittel.
18 C	108	60,00	59,70
8 H	8	4,44	4,30
8 N	64	35,56	36,00
$C^{18}H^8O^8$	180	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Wird bei der *Destillation* zum Theil zerlegt, bildet Benzoesäure, Fune, Kohlensäure und Kohle. $C^{18}H^8O^8 = C^{14}H^6O^4 + CO^2 + 3C + 2HO$. 2. Wird durch längeres Kochen mit *chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure* nicht verändert, desgleichen nicht durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Salpetersäure. 3. Liefert, mit *Aetzbaryt* destillirt, Fune und lässt kohlensauren Baryt und Kohle. $C^{18}H^8O^8 = C^{12}H^6 + 3CO^2 + 3C + 2HO$. 4. Liefert, in Weingeist vertheilt, beim Durchleiten von *Salzsäuregas*, oder als Silbersalz mit Iodvinafer im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, Insolinvinester und Insolinweinsäure, durch Kali trennbar. Hofmann.

Verbindungen. Insolinsäure löst sich kaum (nicht, Persoz) in kaltem, etwas mehr in kochendem *Wasser*, beim Erkalten als undeutlich krystallisches Pulver niederfallend.

Löst sich in kaltem und kochendem *Vitriolöl*, ohne sich zu schwärzen und wird durch Wasser unverändert gefällt. HOFMANN. Wird durch Vitriolöl nicht gelöst, aber nach dem Sieden mit Vitriolöl auf einige Augenblicke in Wasser löslich. PERSOZ.

Die Insolinsäure ist zweibasisch. Sie bildet einfachsaure (saure), halbsaure (neutrale) und Doppelsalze. Sie neutralisirt völlig die fixen Alkalien und Ammoniak und zersetzt beim Kochen die kohlensauren Alkalien.

Insolinsaures Kali. — a. *Halb.* — Wird durch starken Weingeist aus der gesättigten Lösung der Insolinsäure in Kalilauge gefällt. Krystallisches Pulver, nach dem Trocknen seidenglänzend. Wird durch Säuren unter Abscheidung von 69,28 Proc. Insolinsäure zerlegt. (Rechnung = 70,31 Proc.)

			HOFMANN.
$C^{18}H^6O^8$	178	69,54	
2 K	78	30,46	30,36
$C^{18}K^2H^6O^8$	256	100,00	

b. *Einfach.* — Man kocht a. mit überschüssiger Insolinsäure und filtrirt heifs, wo sich beim Erkalten Krystallschuppen ausscheiden. Wird durch Säuren unter Ausscheidung von 82,11 Proc. Insolinsäure zerlegt. ($C^{18}KH^7O^8$ verlangt 82,56 Proc.)

Insolinsaures Kali-Natron. — Man neutralisirt die Lösung des Kalisalzes b. mit kohlensaurem Natron und fällt durch Weingeist. So fällt ein Salz nieder, das mit Salzsäure zersetzt 74,47 Proc. Insolinsäure liefert. (Rechnung 75,0 Proc.) Lässt sich nicht durch Krystallisiren erhalten.

			HOFMANN.
$C^{18}NaH^6O^8$	201	83,75	
K	39	16,25	16,16
$C^{18}KNaH^6O^8$	240	100,00	

Insolinsaurer Baryt. — *Halb.* — Verdünntes insolinsaures Ammoniak fällt nicht die Barytsalze, concentrirtes erzeugt weifsen, mehr oder weniger krystallischen Niederschlag, der nach dem Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen bei 120 bis 130°, mit Salzsäure zersetzt 56,74 Proc. Insolinsäure liefert. (Rechnung 57,14 Proc.)

			HOFMANN.
$C^{18}H^6O^8$	178	56,51	
2 Ba	137	43,49	43,65
$C^{18}Ba^2H^6O^8$	315	100,00	

Insolinsaurer Kalk. — *Halb.* — Wird wie das Barytsalz erhalten und ist diesem ähnlich. Verliert sein Wasser bei 120—130° und hält dann 18,67 Proc. Ca. (Rechnung 18,35 Proc.)

			HOFMANN.
$C^{18}H^6O^8$	178	65,50	
2 Ca	40	14,70	14,96
6 HO	54	19,80	19,90
$C^{18}Ca^2H^6O^8+6Aq.$	272	100,00	

Insolinsaures Kupferoxyd. — Fällt beim Vermischen der neutralen Lösungen von insolinsaurem Salz und schwefelsaurem Kupferoxyd als hellblauer Niederschlag heraus. Hält 32,57 Proc. Cu, ist also wohl $C^{18}Cu^2H^6O^8 + CuO,HO$, was 32,78 Proc. Cu verlangt.

Insolinsaures Silberoxyd. — Wird aus insolinsaurem Ammoniak durch salpetersaures Silberoxyd als weifser, amorpher, käsiger Niederschlag gefällt. Bedarf langen Auswaschens bei Lichtabschluss. HOFMANN.

			HOFMANN.
18 C	108	27,41	27,25
6 H	6	1,52	1,51
2 Ag	216	54,82	54,64
8 O	64	16,25	16,60
$C^{18}Ag^2H^6O^8$	390	100,00	100,00

Insolinsäure löst sich nicht, PERSOZ, fast nicht, HOFMANN, in *Weingeist*. Sie löst sich nicht in *Aether*.

Sauerstoffkern $C^{18}H^6O^4$.

Cumarin.

$C^{18}H^6O^4$.

A. VOGEL. *Gilb.* 64, 161; *J. Pharm.* 6, 305.
GUIBOURT. *Dessen Drogues simples.*
BOULLAY u. BOUTRON-CHARLARD. *J. Pharm.* 11, 480.
TRAUTWEIN. *Repert.* 24, 98.
BUCHNER. *Repert.* 24, 126.
GUILLEMETTE. *J. Pharm.* 21, 172; *Ann. Pharm.* 14, 324.
DELALANDE *N. Ann. Chim. Phys.* 6, 343; *J. pr. Ch.* 28, 256; *Ann. Pharm.* 45, 332.
KOSSMANN. *N. J. Pharm.* 5, 393; *J. pr. Ch.* 33, 55; *Ann. Pharm.* 52, 387.
LEROY. *N. J. Pharm.* 11, 37.
HERRM. BLEIBTREU. *Ann. Pharm.* 59, 177.
GOBLEY. *N. J. Pharm.* 17, 348; *J. pr. Ch.* 50, 286.
A. FRAPOLLI u. CHIOZZA. *Ann. Pharm.* 95, 252; *J. pr. Ch.* 66, 342.
GÖSSMANN. *Ann. Pharm.* 98, 66.
G. u. C. BLEY. *N. Br. Archiv.* 142, 32; *Pharm. Centralbl.* 1858, 827.

Coumarine. Tonka-Campher.

Zuerst von VOGEL (1820) bemerkt und für Benzoesäure angesehen, von GUIBOURT als eigenthümlich erkannt, von DELALANDE (1842) und BLEIBTREU (1846) ausführlicher untersucht.

Vorkommen. In der Tonkabohne. — In der *Melilotus officinalis.* FONTANA (*Pharm. Centralbl.* 1833, 684). CHEVALLIER u. THUBEUF (*J. Ch. med.* 10, 350), GUILLEMETTE, BLEIBTREU; in der *Asperula odorata*, VOGEL, KOSSMANN, und im *Anthoxanthum odoratum*, BLEIBTREU; in der Frucht von *Myroxylon toluiferum*, LEROY, in den Blättern von *Angraecum fragrans*, GOBLEY, im Kraute von *Orchis fusca. Jacq.* BLEY.

In den frischen Tonkabohnen scheint das Cumarin in Oel gelöst zu sein, sich aber allmählig daraus in weifsen Krystallen auszuscheiden, welche sich vorzüglich zwischen der äufseren Fläche der Cotyledonen und den Samenhäutchen ablagern. BLEIBTREU.

Darstellung. a. *Aus Tonkabohnen.* 1. Man zieht die gepulverten Bohnen mit Aether aus, löst das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Cumarin in Weingeist von 35° B., der Fett zurücklässt

dampft die Lösung ab, löst die erhaltenen schmutziggelben Krystalle wieder in Weingeist, kocht die Lösung mit Thierkohle, filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab. BOULLAY u. BOUTRON-CHARLARD. Beim Fett bleibt Cumarin, welches Weingeist nur sehr schwierig demselben entzieht. BLEIBTREU. 2. Man zieht die zerschnittenen oder zerstofsenen Bohnen mit kaltem Weingeist von 36° aus, DELALANDE, digerirt mit starkem Weingeist, BLEIBTREU, verdunstet die Tinctur zum Syrup, erkältet und reinigt die angeschossenen Krystalle durch wiederholtes Umkrystallisiren, DELALANDE, und Behandeln mit Thierkohle. BLEIBTREU. 3. Man erhitzt fein geschnittene Tonkabohnen mit dem gleichen Maafs 80procent. Weingeist längere Zeit bis nahe zum Sieden, filtrirt und behandelt den Rückstand noch einmal ebenso, destillirt von sämmtlichen Auszügen Weingeist ab, bis der Rückstand sich zu trüben anfängt, und vermischt ihn mit 4 Maafs Wasser, wodurch das Cumarin krystallisch gefällt wird. Man erhitzt zum Sieden, filtrirt durch ein genäfstes Filter, welches das Fett zurückhält und erkältet das Filtrat, wo das meiste Cumarin rein krystallisirt. Der Rest wird durch Eindampfen der Mutterlauge und Behandeln des Angeschossenen mit Thierkohle erhalten. 1 Pfd. Tonkabohnen liefert 7 Gramm Cumarin. GÖSSMANN. 4. Man destillirt die Bohnen mit Wasser, wo das Destillat nach 24 Stunden Cumarin absetzt. BOULLAY u. CHARLARD.

b. *Aus Melilotus, Asperula, Anthoxanthum* oder *Angraecum fragrans*. 1. Man erschöpft die grobgepulverten Blüthenspitzen von *Melilotus* im Verdrängungsapparat mit Weingeist von 35°, destillirt aus der gelbgrünen Tinctur den Weingeist ab, bis das Gewicht des Rückstandes die Hälfte der angewandten Blüthenspitzen beträgt, giefst in eine Schale aus, entfernt die nach einiger Zeit gebildete Fettschicht, verdunstet die Flüssigkeit zum Syrup, sammelt die angeschossenen Krystalle auf Leinen, läfst die Mutterlauge abtropfen (die bei weiterem Verdunsten noch einige Krystalle liefert), wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser und reinigt durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser und Behandeln mit Thierkohle. GUILLEMETTE. 2. BLEIBTREU digerirt kurz vor oder während der Blüthe gesammelte und getrocknete *Asperula odorata* oder *Anthoxanthum odoratum* mit Weingeist, destillirt aus der Tinctur den Weingeist ab (das zuletzt übergehende Destillat setzt etwas Cumarin ab), kocht die rückständige, zum Syrup verdunstete Flüssigkeit mit Wasser aus, filtrirt vom Blattgrün ab, schüttelt das Filtrat mit Aether, der das Cumarin aufnimmt und beim Verdunsten gelben, honigartigen Rückstand läfst, und löst diesen Rückstand in kochendem Wasser, wo die Lösung beim Abkühlen sich zuerst milchig trübt, dann grofse Krystalle von Cumarin ausscheidet. Diese sind nach 3maligem Umkrystallisiren völlig weifs, scheiden aber beim Schmelzen noch braunschwarze Flocken aus, daher sie nach dem Schmelzen nochmals umkrystallisirt werden. — Ebenso gewinnt GOBLEY das Cumarin aus *Angraecum fragrans* und ähnlich KOSSMANN aus *Asperula odorata*, welcher Letztere auch Aether zum Ausziehen des Krautes anwendet. 3. Man zerquetscht das Kraut von *Orchis fusca*, prefst den Saft aus, erschöpft den Prefsrückstand mit Weingeist von 0,897 spec. Gew., vermischt den weingei-

tigen Auszug mit dem Prefssafte, reinigt durch Abgiefsen und Filtriren, destillirt den Weingeist ab und überläfst den Rückstand dem freiwilligen Verdunsten, wo sich nach einigen Tagen zahlreiche Krystalle in dem Syrup bilden, deren Menge nach dem Umkrystallisiren mit Hülfe von Thierkohle 0,25 Proc. des frischen Krauts beträgt. G. u. C. BLEY.

Eigenschaften. Farblose, seidenglänzende, kleine, rectanguläre Blättchen des 2- und 2-gliedrigen Systems. Fig. 55. u' u = 88°; i : l = 110° 12'; i : u = 104° 23', bisweilen auch dicke gelbliche Säulen mit Seitenflächen u, u', aber ohne deutliches Ende. DE LA PROVOSTAYE. Sehr hart, kracht zwischen den Zähnen. DELALANDE. Von glattem Bruch. BOULLAY u. CHARLARD. Schmilzt bei 50°, BUCHNER, DELALANDE; bei 40° KOSSMANN; aus *Melilotus* oder *Angraecum* dargestellt erst bei 120°, aus Tonkabohnen, weil es Fett hält, bei niedrigerer Temperatur, GOBLEY; gesteht beim Erkalten zur undurchsichtigen, verwirrt krystallischen Masse, verflüchtigt und sublimirt sich, BOULLAY u. CHARLARD, in weifsen Nadeln, die nach bittern Mandeln riechen, GUILLEMETTE. Kocht bei 270°. DELALANDE. Schwerer als Wasser. Neutral. Riecht sehr gewürzhaft, BOULLAY, wie *Melilotus*, BUCHNER, GUILLEMETTE, und besonders beim Reiben zwischen den Fingern nach bittern Mandeln, GOBLEY. Der Dampf wirkt kräftig auf das Gehirn. DELALANDE. Schmeckt warm und stechend, BOULLAY, bitter und gewürzhaft, BUCHNER; feurig, wie flüchtiges Oel, DELALANDE; aus *Melilotus* und *Angraecum* dargestellt bitter, dann stechend, aus Tonkabohnen rein bitter. GOBLEY. Wirkt in gröfseren Mengen narkotisch. BLEIBTREU.

			DELALANDE.	BLEIBTREU.		O. HENRY.	GOBLEY.
			Mittel.	a.	b.		
18 C	108	73,97	72,91	73,98	73,85	76,40	76,12
6 H	6	4,11	4,73	4,38	4,24	3,99	4,12
4 O	32	21,92	22,36	21,64	21,91	19,61	19,76
$C^{18}H^6O^4$	146	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

HENRY (*J. Pharm.* 21, 272), DELALANDE u. BLEIBTREU (b) untersuchten Cumarin aus Tonkabohnen; BLEIBTREU (a) aus *Asperula odorata*, GOBLEY aus *Angraecum*. HENRY stellte die Formel $C^{20}H^6O^4$, DELALANDE die Formel $C^{18}H^7O^4$ auf, DUMAS (*Traité* 7, 163) und BLEIBTREU die angenommene.

Zersetzungen. 1. Der Dampf *entzündet* sich an flammenden Körpern und verbrennt mit weifser Flamme. BUCHNER. 2. Wird durch *Vitriolöl* sogleich verkohlt. DELALANDE. 3. Wird durch in Weingeist gelöstes *Iod* in eine krystallische Masse von Goldglanz verwandelt. 4. *Brom* und *Chlor* bilden unter Zersetzung weifse krystallische Körper. 5. Kochende concentrirte *Salzsäure* verändert Cumarin nicht. DELALANDE. 6. Wird durch kalte rauchende *Salpetersäure* in Nitrocumarin verwandelt, durch längeres Kochen mit käuflicher Salpetersäure unter Cohobation völlig in Pikrinsäure. DELALANDE, BLEIBTREU. Salpetersäure erzeugt aus Cumarin keine Oxalsäure. GUILLEMETTE. 7. Wird durch *Ammoniak* und Ammoniakgas nicht verändert. DELALANDE. 8. Verwandelt sich in kochender, concentrirter *Kalilauge* (bei anfangendem Schmelzen des Kalihydrats, BLEIBTREU) in cumar-

saures Kali; beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht (unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von kohlensaurem Kali, BLEIBTREU) salicylsaures Kali, DELALANDE. Nach DELALANDE entwickelt sich bei der Bildung der Cumarsäure Wasserstoff, bei der Umwandlung der Cumarsäure in Salicylsäure ein gewürzhaft riechender, brennbarer Kohlenwasserstoff C^4H^2, BLEIBTREU konnte im ersten Falle keine Gasentwicklung, aufser von etwa spurweise gebildeter Salicylsäure wahrnehmen, und erhielt bei der Umwandlung der Cumarsäure in Salicylsäure nur Wasserstoff, dessen Geruch und Leuchtkraft nach Ihm von beigemengtem Phenylhydrat, durch Einwirkung des Kalis auf Salicylsäure gebildet, herrührt. Auch weingeistiges Kali erzeugt Cumarsäure, doch langsamer, so dafs auch bei langer Behandlung Cumarin unzersetzt bleibt. $C^{18}H^6O^4 + 2HO = C^{18}H^8O^6$ BLEIBTREU. 9. In Salzsäure gelöstes *Fünffach-Chlorantimon* verwandelt Cumarin beim Kochen unter Gasentwicklung in gelbe Krystalle, die Chlor und Antimon halten. DELALANDE. (Vergl. unten). 10. Geht eingenommen unverändert in den Harn über. HALLWACHS. (*Ann. Pharm.* 105, 210).

Verbindungen. Cumarin löst sich kaum in kaltem Wasser, leicht in kochendem. — Die Lösung von 1 Th. Cumarin in 45 Th. kochendem Wasser wird beim Erkalten milchig, bei 200 Th. Wasser auf ein Theil Cumarin bleibt sie bei 25° klar, gibt aber beim langsamen Erkalten auf 15° lange Säulen, bei 400 Th. Wasser bleibt die Lösung auch in der Kälte unzersetzt. BUCHNER. Ueberschüssiges Cumarin mit Wasser zum Kochen erhitzt, schmilzt zum Oel, das beim Erkalten zur ziemlich harten Masse gesteht. Liefert, mit Wasser destillirt, nach Meliloten riechendes Destillat. GUILLEMETTE.

Löst sich in Vitriolöl schwierig, LEROY, in grofser Menge, GUILLEMETTE, durch Wasserzusatz fällbar.

Löst sich in concentrirter Phosphorsäure, oder in erwärmter verdünnter. Löst sich nicht in kaltem Ammoniak. GUILLEMETTE.

Wird von Kalilauge leicht aufgenommen (ohne Entwicklung von Ammoniak, BUCHNER), und bildet gefärbte Lösung, aus der Säuren unverändertes Cumarin fällen. DELALANDE, BLEIBTREU.

Die wässrige Auflösung des Cumarins wird durch Bleiessig sehr reichlich gefällt. GUILLEMETTE.

Mit Dreifach-Chlorantimon. Man kocht in Salzsäure gelöstes Fünffach-Chlorantimon mit Cumarin, wo sich beim Erkalten gelbe Krystalle abscheiden, die in der Hitze zersetzt werden und mit Wasser sich nach einiger Zeit verflüssigen. Die wässrige Lösung dieser Krystalle scheidet bald ein weifses Pulver und seidenglänzende Nadeln ab, welche Cumarin zu sein scheinen.

Berechnung nach DELALANDE.			DELALANDE.
18 C	108	33,94	34,55
7 H	7	2,19	2,60
4 O	32	10,05	6,45
½ Sb	64,5	20,26	22,40
3 Cl	106,8	33,56	34,00
$C^{18}H^7O^4,Sb\frac{1}{2}Cl^3$	318,3	100,00	100,00

Ist vielleicht eine Verbindung von 5fach Chlorantimon mit gechlortem Cumarin. DELALANDE.

Cumarin löst sich viel leichter in *Essigsäure*, BUCHNER, und in *Weinsäure*, GUILLEMETTE, als in Wasser.

Löst sich sehr leicht in *Weingeist*. — Löst sich leicht in flüchtigen und fetten *Oelen*. BOULLAY u. CHARLARD.

Purpurin.

$C^{18}H^{6}O^{6}=C^{18}H^{6}O^{4},O^{2}$.

COLIN u. ROBIQUET. *Ann. Ch. Phys.* 34, 244; *J. Pharm.* 12, 407; *Berz. Jahresber.* 7, 265; — *J. Pharm.* 13, 447; *Berz. Jahresber.* 8, 273.
GAULTIER DE CLAUBRY u. I. PERSOZ. *Ann. Ch. Phys.* 48, 69; *N. Tr.* 25, 2, 186.
PERSOZ. *Ann. Ch. Phys.* 51, 110.
F. F. RUNGE. *J. pr. Chem.* 5, 362; *Ann. Ch. Phys.* 63, 282,
ROBIQUET. *Ann. Ch. Phys.* 63, 297
I. SCHIEL. *Ann. Pharm.* 60, 74.
DEBUS. *Ann. Pharm.* 66, 351. — 86, 117; *N. Ann. Ch. Phys.* 38, 490.
I. WOLFF u. STRECKER. *Ann. Pharm.* 75, 1; *Pharm. Centralbl.* 1850, 593; *Chem. Soc.* 3, 243.
ROCHLEDER. *Wien. Acad. Ber.* 6, 433; *J. pr. Ch.* 55, 385; *Ann. Pharm.* 80, 321. — *Wien. Acad. Ber.* 7, 806; *Ann. Pharm.* 82, 205; *J. pr. Ch.* 66, 85.

Purpurine. COLIN u. ROBIQUET. *Matière colorante rose.* GAULTIER DE CLAUBRY u. PERSOZ. *Krapppurpur.* RUNGE. SCHIEL. *Oxylizarinsäure.* DEBUS. — Von COLIN u. ROBIQUET (1826) entdeckt, aber wie es scheint erst von DEBUS und WOLFF u. STRECKER völlig rein erhalten, welche Letzteren auch die Formel des Purpurins feststellten. Ist nach SCHUNCK (*Phil. Mag. J.* 5, 510; *Ann. Pharm.* 81, 349) ein Gemenge von Alizarin nnd Verantin nach wechselnden Verhältnissen, jedoch gelang es DEBUS nicht, durch Behandeln von weingeistigem Purpurin mit essigsaurem Kupferoxyd ersteres zu zerlegen, während nach SCHUNCK bei dieser Behandlung Verantin niederfallen und Alizarin gelöst bleiben soll.

Vorkommen. In der Krappwurzel.

Bildung. Alizarin geht bei der Gährung des Krapps in Purpurin über. WOLFF u. STRECKER. Mit wässrigem Chlor behandeltes Alizarin ist anscheinend unverändert, aber gibt nach Entfernung des Chlors mit Kali hochrothe Lösung wie Purpurin, und mit Baryt purpurrothen Niederschlag, ist daher vielleicht in Purpurin übergegangen. WOLFF u. STRECKER.

Darstellung. 1. Man lässt Elsasser oder Avignon-Krapp mit Hefe und Wasser angerührt bei abgehaltener Luft am warmen Orte gähren, wäscht ihn nach beendigter Gährung mit Wasser aus und kocht den Rückstand mit concentrirter Alaunlösung, wo sich dieselbe schön hochroth, im reflectirten Lichte orangegelb färbt und beim Erkalten, dann noch auf Zusatz von Schwefelsäure rothe Flocken von Purpurin fallen lässt, die von wenig beigemengter Thonerde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure befreit, dann aus Weingeist oder Aether umkrystallisirt werden. WOLFF u. STRECKER. — Erschöpft man Avignon-Krapp mit kochendem Wasser, fällt den Absud mit Schwefelsäure und kocht den gewaschenen Niederschlag noch feucht mit concentrirter Lösung von salzsaurer Thonerde, so lösen sich die Farbstoffe und lassen dunkel gefärbte Substanzen zurück. Die Lösung mit wenig Salzsäure versetzt scheidet feuerrothe, zuweilen krystallische Flocken ab, die aus Alizarin und Purpurin bestehen und noch Harz enthalten. Löst man die Flocken in Weingeist oder verdünntem Ammoniak, fügt frisch gefälltes Thonerdehydrat hinzu, welches sich mit den Farbstoffen verbindet und kocht diese Verbindung mit concentrirtem kohlensaurem Natron, so wird Purpurin mit tief rother Farbe gelöst, während Alizarin-Thonerde zurückbleibt. Aber das Purpurin ist aus dieser Lösung schwer rein zu erhalten. WOLFF u. STRECKER.

2. Man kocht gepulverte Krappwurzel mit viel Wasser und soviel Vitriolöl, dass auf jedes Kilogr. Krapp 90 Gramm Vitriolöl kommen, wo das Gummi sehr bald in Zucker verwandelt wird und sich die Krappwurzel nun leicht mit Wasser auswaschen lässt. Man er-

schöpft die so behandelte und ausgewaschene Wurzel durch 2maliges Auskochen mit kohlensaurem Natron, wäscht den Rückstand, bis das Ablaufende farblos ist und bewahrt die Lösungen zur Darstellung des Alizarins auf. Die mit Soda erschöpfte Krappwurzel gibt beim Kochen mit Alaunlösung schön kirschrothen Absud, den man filtrirt und mit Salzsäure oder Schwefelsäure im kleinen Ueberschuss versetzt, wo schön rother Niederschlag entsteht, der, auf dem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und durch Auflösen in Weingeist und Verdunsten gereinigt wird. Gaultier u. Persoz. Oder man behandelt den mit Schwefelsäure gekochten Krapp mit 3 Procent salzsaurem Zinnoxydul und wenig Kali, worin sich die Farbstoffe lösen. Die Flüssigkeit lässt auf Zusatz von Säure rothe Flocken fallen, die man sorgfältig wäscht, dann mit Alaunlösung behandelt, wo Alizarin ungelöst bleibt und Purpurin in Lösung geht, das man mit Schwefelsäure fällt, in Weingeist oder Aether löst und durch Verdunsten der Lösungsmittel krystallisiren lässt. Gaultier u. Persoz.

3. Man weicht 4 Pfd. grob geschnittene levantische Krappwurzel (das Auswaschen *gemahlener* Wurzel ist umständlich und mit Verlust verbunden) 6mal 12 Stunden lang mit heifsem Wasser ein und wäscht aus, wo die Wurzel sehr weich wird und sich leicht zerstampfen lässt, kocht sie mit 12 Pfd. Alaun und 70 Pfd. Wasser eine Stunde lang, colirt, kocht den Rückstand nochmals mit 6 Pfd. Alaun und 70 Pfd. Wasser $1/2$ Stunde, colirt wieder und stellt die vereinigten Auszüge 4 Tage zum Absitzen hin. Die 2mal ausgekochte Krappwurzel kann zum dritten Male mit 70 Pfd. Wasser ausgekocht und dieser Absud zum Auskochen frischer Wurzel benutzt werden. Die decanthirte, schön rosenrothe Alaunlösung setzt beim Vermischen mit 3 Pfd. Vitriolöl und 9 Pfd. Wasser gelbrothe Flocken ab und wird blassgelb. Man stellt einige Tage hin, filtrirt, sammelt den Rückstand und erhält so $1^1/_2$ Loth unreines Purpurin, das noch Krapproth, Krappgelb und Alaunerde hält, daher man es mit Wasser wäscht (in kochender Alaunlösung löst, von dem sich beim Erkalten bildenden Absatz abfiltrirt und wieder mit Schwefelsäure fällt, Schiel, dann) mit salzsäurehaltendem Wasser auskocht, in Weingeist von 90 Proc. löst, die Lösung zur Salzhaut verdunstet und die erhaltenen Krystalle nochmals aus Weingeist und endlich aus Aether umkrystallisirt. Runge. So dargestellt, bleiben dem Purpurin noch andere Farbstoffe beigemengt, die beim Auflösen des Purpurins in Weingeist und Behandeln mit Zinkoxyd gelöst bleiben, während reines Purpurin-Zinkoxyd gefällt wird. Debus.

4. Man kocht seeländischen Krapp 3- bis 4-mal mit 15 bis 20 Theilen Wasser, den Absud mit überschüssigem Bleioxydhydrat, wobei sich ein Theil des Bleioxyds löst und die Farbstoffe in unlöslicher Verbindung mit dem übrigen Bleioxyd abgeschieden werden. Man zersetzt den gut gewaschenen Niederschlag durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, wäscht das entstandene Gemenge von Farbstoffen und schwefelsaurem Bleioxyd mit Wasser aus und kocht es mit Weingeist, welcher die Farbstoffe aufnimmt und schwefelsaures Bleioxyd nebst einem dunkelbraunen Körper lässt. Man schüttelt die weingeistige Lösung mit wenig Zinkoxyd so oft als sich dieses noch roth färbt, kocht, damit der Niederschlag sich besser absetzt, zer-

setzt die entstandene Verbindung der Farbstoffe mit Zinkoxyd durch verdünnte Schwefelsäure, löst die abgeschiedenen Farbstoffe in Aether, wo braunes Harz zurückbleibt, und schüttelt die ätherische Lösung wieder mit Zinkoxyd, wo die Farbstoffe abermals gefällt werden und Fett in Lösung bleibt. Diese Zinkoxydverbindung wieder mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, scheidet ein Gemenge von Purpurin und Alizarin aus, welches gewaschen und wiederholt mit concentrirter Alaunlösung gekocht wird, wo sich beim Erkalten der Auskochungen Alizarin-Thonerde ausscheidet und Purpurin gelöst bleibt, welches sich nach dem Zufügen von wenig Schwefelsäure zur Lösung langsam ausscheidet und durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure, Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus viel warmem Weingeist rein erhalten wird. DEBUS.

5. Man trägt zerschnittene, orientalische Krappwurzel in kochendes Wasser, fällt den rothgelben Absud mit essigsaurem Bleioxyd, wo alles Purpurin und Alizarin, nebst etwas Fett, Citronsäure, Spuren von Ruberythrinsäure und Rubichlorsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure niederfallen. Man wäscht den violetten Niederschlag mit Wasser, zersetzt ihn durch Hydrothion und trennt die Flüssigkeit vom entstandenen Schwefelblei, bei welchem Fett, Alizarin und Purpurin zurückbleiben, kocht letzteres mit Weingeist aus und erhält so eine dunkelbraungelbe Lösung von Fett, Purpurin und Alizarin, die auf Wasserzusatz gallertartige, bald zusammenballende Flocken von (wenig Fett und Purpurin haltendem) Alizarin fallen läfst, während Purpurin in Lösung bleibt. ROCHLEDER.

Eigenschaften. Krystallisirt aus starkem Weingeist in wasserfreien rothen Nadeln, WOLFF u. STRECKER, die mehrere Linien lang sind. GAULTIER u. PERSOZ. DEBUS. Lockeres, meist krystallisches, pomeranzengelbes Pulver. RUNGE. Feste Masse wie Gummigutt, von muschlichem Bruch, nach dem Pulvern schön rosenroth. GAULTIER u. PERSOZ. Lebhaft, fast kirschrothes Pulver. SCHIEL. Schmilzt beim Erhitzen (vergl. gewässertes Purpurin) und sublimirt sich, COLIN u. ROBIQUET (bei 225° in schönen bis $2\frac{1}{2}$ Centim. langen Krystallen von kirschrother Farbe, SCHIEL), meist Kohle lassend. GAULTIER u. PERSOZ. WOLFF u. STRECKER. Schmilzt beim vorsichtigen Erhitzen im Glasrohr zur dunkelbraunen, zähen Flüssigkeit, aus der sich rothe Dämpfe erheben, die sich nicht in Nadeln, sondern als rother Anflug und braunrothe zähe Masse absetzen. Das Sublimat zeigt die Eigenschaften des Purpurins unverändert, aber lässt sich nicht ohne theilweise Zersetzung wieder sublimiren. RUNGE. Nach SCHIEL hat das sublimirte Purpurin andere Zusammensetzung und verhält sich gegen Kali und Alaunlösung in anderer Weise, was WOLFF u. STRECKER nicht bestätigen.

			DEBUS. Mittel. Bei 120°.
18 C	108	66,67	66,40
6 H	6	3,70	3,86
6 O	48	29,63	29,74
$C^{18}H^6O^6$	162	100,00	100,00

DEBUS schlug früher die Formel $C^{15}H^5O^5$ vor. Ist nach ROCHLEDER vielleicht $C^{60}H^{20}O^{20}$=3 Alizarin+2Aq, was das Entstehen gleicher Zersetzungsproducte aus Alizarin und Purpurin erklären würde. Hält nach SCHIEL bei 115 bis 120° getrocknet 56,68 Proc. C und 3,48 Proc. H im Mittel, und ist

$C^{28}H^{10}O^{15}$, hält nach dem Sublimiren 53,30 Proc. C und 5,19 Proc. H und ist $C^{28}H^{16}O^{16}$. Aber nach DEBUS ist das von SCHIEL untersuchte Purpurin nicht rein gewesen. (Vergl. VI, 678.)

Zersetzungen. 1. Wird von *Salpetersäure* schwieriger angegriffen als Alizarin, nach dem vollständigen Auflösen und Verdunsten der überschüssigen Salpetersäure wird Oxalsäure und Phtalsäure (VI, 385) erhalten. $C^{18}H^6O^6 + HO + 5O = C^{16}H^6O^8 + C^2HO^4$. WOLFF u. STRECKER. Verdünnte Salpetersäure wirkt nicht auf Purpurin, concentrirte erzeugt gelbe Flüssigkeit und Oxalsäure. GAULTIER und PERSOZ. 2. Wird durch *Chlor* leichter zersetzt als Alizarin. GAULTIER u. PERSOZ.

Verbindungen. — *Mit Wasser.* — a. *Gewässertes Purpurin.* Wird aus schwachem Weingeist in feinen, weichen, pomeranzenfarbenen (rothgelben, DEBUS) Nadeln erhalten, die bei 100° etwa 4,86 Proc., WOLFF u. STRECKER; 4,9 Proc. Aq = 1 Atom (Rechnung = 5,2 Proc.), DEBUS, verlieren und sich roth färben. WOLFF u. STRECKER. Schmilzt beim Erhitzen zur rothgelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu langen, concentrisch vereinigten Nadeln von der Farbe des rothen Blutlaugensalzes erstarrt. DEBUS.

b. *Wässriges Purpurin.* — Purpurin löst sich leichter in Wasser als Alizarin mit weinrother (röthlicher, WOLFF u. STRECKER) Farbe. COLIN u. ROBIQUET. Es löst sich kaum, GAULTIER u. PERSOZ, SCHIEL, schwer, RUNGE, DEBUS, in kaltem Wasser, leichter in kochendem, SCHIEL, DEBUS, mit dunkler Rosafarbe und scheidet sich beim Erkalten nicht ab. RUNGE. Löst sich nach dem Befeuchten mit Weingeist leichter in Wasser. SCHIEL. Die wässrige Auflösung wird durch Säuren gelb gefärbt. RUNGE.

Purpurin löst sich beim Kochen mit verdünnten *Säuren* mit gelber Farbe und scheidet sich beim Erkalten in orangegelben Flocken ab. RUNGE.

Es löst sich in *Vitriolöl* in schön tiefrother Farbe und ist durch Wasser unverändert fällbar. GAULTIER u. PERSOZ. $^1/_4$ bis $^1/_3$ Maafs Wasser scheidet das Purpurin aus der schwefelsauren Lösung unverändert ab. Auch beim Erhitzen der Lösung auf 110° wird das Purpurin nicht verändert und scheidet sich auch wieder ab, wenn man die heifse Lösung langsam in kaltes Wasser giefst. SCHIEL. Bei der Bereitung des Garancins wende man daher Vitriolöl an, welches mit $^1/_4$ Maafs Wasser verdünnt ist (welches auf die übrigen Stoffe immer noch verkohlend wirkt), damit sich kein Farbstoff löse und bei Wasserzusatz als feines Pulver fortgespült werde. SCHIEL. Selbst in erwärmter *rauchender Schwefelsäure* löst sich Purpurin unverändert und wird erst bei etwa 200° unter Schwärzung und Entwicklung von schwefliger Säure zersetzt. DEBUS.

Purpurin verbindet sich mit den salzfähigen Basen, bildet rothe oder violette Salze, die bis auf das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz in Wasser und Weingeist unlöslich sind. DEBUS.

Löst sich in *Ammoniak* mit prächtig hochrother Farbe. RUNGE.

Löst sich in kaltem *Hydrothion-Ammoniak*, die tiefrothe Flüssigkeit wird beim Stehen mit überschüssigem Purpurin noch dunkler und färbt Zeug schön rosa. GAULTIER u. PERSOZ.

Löst sich leicht in *Alkalien*, die in der Kälte schön violette Lösung wird beim Erwärmen dunkler. Gaultier u. Persoz. Die Auflösung des Purpurins in Alkalien ist prächtig tiefroth, Runge, Schiel, kirschroth oder hochroth ohne blauen Schein. Wolff u. Strecker. Sublimirtes und stark erhitztes Purpurin gibt nach Schiel mit Kali violette Lösung, was Wolff u. Strecker nicht bestätigen. Die Lösung entfärbt sich an der Luft unter Fällung des Purpurins, Gaultier u. Persoz. (Durch Anziehen von Kohlensäure. Gm.) Sie wird durch Säuren flockig roth gefällt, Schiel; gelbroth gefärbt. Gaultier u. Persoz. Wird die alkalische Lösung von mit Alizarin gemengtem Purpurin mit wässrigem Eisenvitriol vermischt im verschlossenen Gefäfse hingestellt, so entsteht schwarzer Niederschlag und braungelbe Lösung, die an der Luft rasch blutroth wird und mit Salzsäure versetzt Flocken von Purpurin ausscheidet. Rochleder. Purpurin löst sich in arsenigsauren, arsensauren und kieselsauren Alkalien. Gaultier u. Persoz.

Löst sich in *kohlensauren Alkalien* nicht in der Kälte, Wolff u. Strecker, beim Erhitzen mit orseille Farbe und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Gaultier u. Persoz.

Die Lösung von Purpurin in Ammoniak fällt *Baryt-* und *Kalksalze* purpurn. Wolff u. Strecker. In *kalkhaltigem* Brunnenwasser löst sich Purpurin erst dann, wenn aller Kalk mit einem Theil des Purpurins als dunkelrother Lack gefällt ist. Runge.

Löst sich leicht in *Alaun* (mit dunkelrother, Colin u. Robiquet) und *Alaunerdesalzen* mit schön kirschrother Farbe. Gaultier u. Persoz. Die kirschrothe (hellrothe, Wolff u. Strecker) Lösung in kochender Alaunlösung behält beim Erkalten ihre Farbe und lässt kein (wenig, Wolff u. Strecker) Purpurin fallen, wenn dieses nicht im Ueberschuss vorhanden war, Runge; aber durch Schwefelsäure wird das Purpurin gefällt. Wolff u. Strecker. Löst sich in Thonerde-Kali. Gaultier u. Persoz.

Löst sich nicht in *Einfach-Chlorzinn*. Löst sich in dem mit einigen Tropfen Kali versetzten *Zinnoxydul* nach allen Verhältnissen mit herrlich rother Farbe, Zeug rein rosenroth färbend. Gaultier u. Persoz.

Purpurin-Bleioxyd. — Die Lösung von Purpurin in Ammoniak fällt Bleisalze purpurn. Wolff u. Strecker.

Man fügt zu weingeistigem, mit wenig Essigsäure angesäuertem Purpurin weingeistige Bleizuckerlösung, so dafs Purpurin in Ueberschufs bleibt, wo reichlicher, schön violetter Niederschlag entsteht. Wird bei 160° nicht verändert, löst sich nicht in Wasser, aber in Essigsäure und in Kali. Debus. Ist $C^{15}H^{4}O^{4}$,PbO. Debus. Scheint ein Gemenge von neutralem und basischem Bleisalz zu sein. Wolff u. Strecker.

Berechnung nach Wolff u. Strecker.			Debus.
			Bei 120°.
90 C	540	37,61	37,95
25 H	25	1,74	1,85
25 O	200	13,92	13,58
6 PbO	670,8	46,73	46,62
$5(C^{18}H^{5}O^{5})$,6PbO	1435,8	100,00	100,00

Ist vielleicht $C^{60}H^{16}O^{16}$,4PbO. Rochleder.

Purpurin löst sich in kaltem und noch reichlicher in heifsem *Weingeist*. Die Lösung ist weit mehr roth gefärbt als die des Alizarins. WOLFF u. STRECKER. Auch in absolutem Weingeist löst sich Purpurin zur orangegelben Flüssigkeit, die beim Verdunsten krystallisches Pulver zurücklässt. Wasserzusatz macht die Flüssigkeit schillern durch Ausscheidung seidenglänzender Krystalle, RUNGE. Die schön kirschrothe Lösung färbt sich mit Kali violettroth und läfst nach einiger Zeit Purpurin fallen. GAULTIER u. PERSOZ.

Purpurin löst sich sehr leicht in *Aether* mit noch lebhafter rother Farbe als in Weingeist, GAULTIER u. PERSOZ, mit orangegelber Farbe, RUNGE.

Färbt mit essigsaurer Thonerde gebeizte Zeuge hochroth, purpurroth bis dunkelbraunroth, je nach der Menge des Purpurins, liefert mit Zinnbeize rosa, mit essigsaurem Bleioxyd ponceau, mit Eisenbeize violette Zeuge. Liefert kein türkisch Roth. Färbt mit Kupferbeize gebeizte Zeuge rothbraun. RUNGE. Das mit Alaunbeize vorbereitete Baumwollenzeug, mit überschüssigem Purpurin allmählig zum Kochen erhitzt, wird hellbraunroth, durch Seife schön hochroth. Mit Oelbeize für türkisch Roth vorbereitetes Baumwollenzeug wird mit Purpurin braunroth, durch Seife und kohlensaures Natron feurig türkischroth. WOLFF u. STRECKER.

Bromkern $C^{18}Br^2H^8$.

Bibromphloretinsäure.

$$C^{18}Br^2H^8O^6 = C^{18}Br^2H^8,O^6.$$

HLASIWETZ. *Ann. Pharm.* 102, 161; *J. pr. Chem.* 72, 413.

Man betropft zerriebene Phloretinsäure mit Brom, so lange noch Einwirkung und Entwicklung von Hydrobrom stattfindet, mischt die anfangs teigige, dann erhärtete Masse gut durcheinander, lässt das überschüssige Brom abdunsten, wäscht das zurückbleibende, schwach gefärbte Pulver wiederholt mit kaltem Wasser, trocknet es über Kalk und lässt aus Weingeist krystallisiren. So erhält man farblose Säulen, die zur völligen Reinigung in warmem, verdünnten Ammoniak gelöst, mit Salzsäure gefällt und aus Weingeist umkrystallisirt werden.

Farblose, harte Säulen. Schmilzt sehr leicht.

			HLASIWETZ.
18 C	108	33,33	33,49
2 Br	160	49,03	49,20
8 H	8	2,46	2,80
6 O	48	15,08	16,51
$C^{18}Br^2H^8O^6$	324	100,00	100,00

Löst sich nicht in Wasser.

Bibromphloretinsaures Ammoniak. — Man sättigt die Säure mit warmem Ammoniak, wo sich beim Erkalten kurze, farblose Nadeln ausscheiden. — Kalte, weingeistige Bibromphloretinsäure erwärmt sich mit Ammoniak und erstarrt zum Krystallbrei.

Verliert schon bei gelinder Wärme Ammoniak. Löst sich wenig in kaltem Wasser.

Bibromphloretinsaurer Baryt. — Scheidet sich reichlich aus beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit Chlorbarium.

Säulen, die bei 120° getrocknet 19,61 Procent Baryt enthalten ($C^{18}Br^2H^7O^5,BaO$ = 19,49 Proc.).

Bibromphloretinsäure löst sich leicht in *Weingeist*. Die im Vacuum zum Syrup verdunstete, weingeistige Lösung gibt oft keine Krystalle, erstarrt dann aber beim Herausnehmen bald zum harten Krystallbrei.

Löst sich leicht in *Aether*.

Nitrokern $C^{18}X^2H^8$.

Binitrophloretinsäure.

$$C^{18}N^2H^8O^{14} = C^{18}X^2H^8,O^6.$$

HLASIWETZ. *Ann. Pharm.* 102, 155; *J. pr. Chem.* 72, 408.

Darstellung. 1. Man trägt in kalt gehaltene Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke zerriebene Phloretinsäure und wartet vor jedem neuen Zusatz das Verschwinden der Säure ab, lässt die nach kurzer Zeit entstandenen Krystalle abtropfen, wäscht sie und krystallisirt um. — Giefst man Salpetersäure auf die Phloretinsäure, so löst sich die Säure anfangs unter Schäumen, Entwicklung von Wärme und rothen Dämpfen, erfüllt sich dann beim Erkalten ebenfalls mit gelben Krystallen von Binitrophloretinsäure. 2. Man fügt Salpetersäure tropfenweise zu erwärmter, wässriger Phloretinsäure, wo sich die Flüssigkeit färbt und unter Aufbrausen Untersalpetersäure entwickelt, dann gelbe Harztropfen ausscheidet. Diese werden durch fortgesetztes Erwärmen unter Zusatz von wenig Salpetersäure in Lösung gebracht, worauf sich die Flüssigkeit nach kurzer Zeit mit gelben Krystallen erfüllt.

Eigenschaften. Nach 1 dargestellt, hellcitrongelbe Säulen, nach 2 schöne, starkglänzende, dunkelgoldgelbe Blättchen und Schuppen. Schmeckt anfangs wenig, dann schwach bitter. Färbt organische Substanzen wie Pikrinsäure. Verliert bei 100° nicht an Gewicht.

			HLASIWETZ.	
			Nach 1.	Nach 2.
18 C	108	42,18	41,92	42,65
2 N	28	10,93	10,95	10,91
8 H	8	3,12	3,46	3,37
14 O	112	43,77	43,67	43,07
$C^{18}N^2H^8O^{14}$	256	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Schmilzt, auf Platin erhitzt, und *verbrennt* mit rufsender Flamme, ohne zu verpuffen. 2. Gibt beim *Erhitzen* im Röhrchen braunes, öliges Destillat und gelben Rauch. 3. Scheidet, in ammoniakalischer Lösung mit *Hydrothion* behandelt, Schwefel aus. Die dunkelrothe Flüssigkeit lässt beim Verdunsten Rückstand, aus dessen filtrirter und mit Salzsäure versetzter Lösung in kochendem Wasser sehr gefärbte, leicht lösliche Krystalle (wohl salzsaure Biamidophloretinsäure) erhalten werden.

Verbindungen. Löst sich sehr wenig in kaltem *Wasser*, es gelb färbend. Löst sich leicht in kochendem Wasser, beim Erkalten rasch krystallisirend.

Die Binitrophloretinsäure ist zweibasisch. Ihre (halbsauren) Salze werden erhalten durch Sättigen der Säure mit kohlensauren Salzen,

oder durch doppelte Zersetzung aus dem binitrophloretinsauren Ammoniak. Sie verpuffen beim Erhitzen. Die Lösungen der binitrophloretinsauren Alkalien sind intensiv gelbroth. Das Ammoniaksalz der nach 1 dargestellten Säure (im Folgenden als α Säure unterschieden) fällt Chlorbarium und Chlorcalcium krystallisch, nicht das der nach 2 dargestellten Säure (β Säure im Folgenden). Die halbsauren Salze sind nach HLASIWETZ (*Ann. Pharm.* 102, 156) $C^{18}H^7X^2M^2O^7$, nach einer anderen Angabe (*J. pr. Ch.* 72, 413) $C^{18}H^6X^2M^2O^6$, was hier angenommen ist.

Binitrophloretinsaures Ammoniak. — Effloresсirt beim Verdunsten der mit Ammoniak übersättigten β Säure im Vacuum in dunkelgelben Nadeln.

			HLASIWETZ.
18 C	108	37,24	
4 N	56	19,31	18,29
14 H	14	4,83	5,04
14 O	112	38,62	
$C^{18}H^6X^2(NH^4)^2O^6$	290	100,00	

Enthält nach HLASIWETZ Angabe in *Ann. Pharm.* 102, 159 noch 1 Aq., was 18,72 Proc. N und 5,01 Proc. H verlangt.

Binitrophloretinsaures Kali. — Krystallisirt, aus α Säure dargestellt, beim freiwilligen Verdunsten der schwach weingeistigen Lösung in tief orangerothen Säulen. Das efflorescirte Salz ist hochroth, reflectirt das Licht grün. Löst sich weniger in verdünntem Weingeist als in Wasser.

			HLASIWETZ. Bei 120°.
$C^{18}H^6X^2O^4$	238	71,68	
2 KO	94,4	28,32	28,09
$C^{18}H^6X^2K^2O^6$	332,4	100,00	

Binitrophloretinsaurer Baryt. — Man sättigt α oder β Säure mit kohlensaurem Baryt, oder fällt die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der α Säure mit Chlorbarium. Aus α Säure dargestellt, orangegelbe Nadeln, die beim Liegen hochroth werden, aus β Säure, orangegelbe vereinigte Warzen, die bei 120° roth werden. Löst sich, aus α Säure erhalten, schwer in kaltem Wasser.

			HLASIWETZ. Bei 120°. a.	HLASIWETZ. Bei 120°. b.
$C^{18}H^6X^2O^4$	238	60,86		
2 BaO	153,2	39,14	38,27	38,36
$C^{18}H^6X^2Ba^2O^6$	391,2	100,00		

a aus α, b aus β Säure dargestellt.

Binitrophloretinsaurer Kalk. — Wird wie das Barytsalz aus α Säure dargestellt und bildet gelbe Nadeln.

Das α binitrophloretinsaure Ammoniak fällt essigsaures *Zinkoxyd* schön gelb, amorph; *Einfach-Chlorzinn* gelblich, dann entfärbt sich die Lösung; essigsaures *Bleioxyd* hochroth, *Anderthalb-Chloreisen* lichtbraun, flockig; *Kupfersalze* gelb; es fällt aus *Chlorquecksilber*

chromgelben, amorphen, dann krystallisch werdenden Niederschlag, der durch überschüssiges Chlorquecksilber verschwindet. Das α binitrophloretinsaure *Silberoxyd* ist roth, wird beim Stehen krystallisch.

Das β binitrophloretinsaure Ammoniak fällt essigsaures *Zinkoxyd* und essigsaures *Bleioxyd* roth, schwefelsaures *Kupferoxyd* gelb, *Einfach-Chlorquecksilber* röthlich. Die Niederschläge werden meistens beim Stehen krystallisch.

Binitrophloretinsäure löst sich in *Weingeist*, daraus krystallisirend.

Wein-Binitrophloretinsäure.

$$C^{22}N^2H^{12}O^{14} = C^4H^6O^2,C^{18}H^6X^2O^4.$$

Hlasiwetz. *Ann. Pharm.* 102, 154; *J. pr. Chem.* 72, 406.

Binitrophloretinsaures Aethyloxyd.

Weinphloretinsäure verwandelt sich, mit Salpetersäure zusammengebracht, ohne stürmische Einwirkung in goldgelbes, später krystallisch erstarrendes Oel, das mit Wasser gewaschen, dann aus Weingeist umkrystallisirt wird.

Lichtgelbe, etwas bittere Krystalle. Schmilzt sehr leicht.

			Hlasiwetz.
22 C	132	46,44	46,76
2 N	28	9,87	9,62
12 H	12	4,22	
14 O	112	39,47	
$C^{22}H^{12}X^2O^6$	284	100,00	

Löst sich sehr wenig in kaltem *Wasser*, leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Sauerstoffnitrokern $C^{18}XH^5O^4$.

Nitrocumarin.

$$C^{18}NH^5O^8 = C^{18}XH^5O^4.$$

Delalande. *N. Ann. Chim. Phys.* 6, 345; *J. pr. Chem.* 28, 256; *Ann. Pharm.* 45, 332.

Bleibtreu. *Ann. Pharm.* 59, 190.

Frapolli u. Chiozza. *Ann. Pharm.* 95, 252; *J. pr. Chem.* 66, 342.

Nitrocoumarine.

Darstellung. Cumarin löst sich beim Eintragen in kalte rauchende Salpetersäure fast augenblicklich unter Wärmeentwicklung, Wasser fällt daraus schneeweifse Flocken von Nitrocumarin. Delalande. Man darf die Flüssigkeit nicht ins Kochen kommen lassen, da sich sonst Pikrinsäure bildet. Bleibtreu.

Eigenschaften. Aus Wasser, Weingeist oder Aether krystallisirt, kleine, feine, seidenglänzende Nadeln, Delalande, die bei 170° schmelzen, bei stärkerem Erhitzen in weifsen, stark perlglänzenden Krystallen sublimiren. Bleibtreu.

			Delalande.	Bleibtreu.
18 C	108	56,54	55,81	56,02
N	14	7,34	7,64	
5 H	5	2,62	3,05	2,64
8 O	64	33,50	33,50	
$C^{18}XH^5O^4$	191	100,00	100,00	

Zersetzungen. 1. Entwickelt mit erhitztem *Kalihydrat* Ammoniak, wobei die gelbrothe Farbe der Lösung in blau übergeht. Der Rückstand in Wasser gelöst und mit Säuren gesättigt, setzt rothbraunes Pulver ab. Delalande.

2. Wird beim Erwärmen mit verdünnter *Essigsäure* und *Eisenfeile* in Cumaramin verwandelt. Frapolli u. Chiozza. Wird durch *Wasserstoff* im status nascens, durch *unterphosphorigsaures Kali* und *Ammoniak* nicht verändert. Frapolli u. Chiozza. — Sättigt man in Weingeist gelöstes Nitrocumarin mit Ammoniakgas, dann die tiefrothe Flüssigkeit mit Hydrothion, so scheidet sich Schwefel aus und die hiervon abfiltrirte Lösung lässt beim Verdunsten gelbe, zähe, lauchartig riechende Masse, die an der Luft erhärtet, sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in Weingeist und Aether löst. Bleibtreu.

Verbindungen. Löst sich ziemlich schwer in kochendem *Wasser*, daraus beim Erkalten krystallisirend. Bleibtreu.

Löst sich in *Ammoniak*, beim Kochen entweicht Ammoniak und ein Theil des Nitrocumarins krystallisirt beim Erkalten in weifsen Krystallen heraus, die frei von Ammoniak sind. Bleibtreu.

Löst sich in *Alkalien* mit rothgelber Farbe und wird durch Säuren unverändert gefällt. Delalande, Bleibtreu. Erleidet auch bei längerem Kochen mit weingeistigem Kali keine Veränderung. Bleibtreu.

Nitrocumarin-Bleioxyd. — Die Lösung des Nitrocumarins in Ammoniak, die durch Kochen vom überschüssigen Ammoniak befreit und vom niedergefallenen Nitrocumarin abfiltrirt ist, gibt mit essigsaurem Bleioxyd pomeranzengelben Niederschlag, der sich in viel Wasser mit gelber Farbe, weniger in Weingeist und kaum in Aether löst, daher durch Auskochen mit Weingeist und Aether gereinigt wird. Wird durch Säuren unter Ausscheidung von Nitrocumarin zersetzt. Bleibtreu.

			Bleibtreu. Bei 100°.
$C^{18}XH^5O^4$	191	36,66	
3 PbO	335,4	63,34	62,27
$C^{18}XH^5O^4,3PbO$	526,4	100,00	

Nitrocumarin-Silberoxyd. — Wird wie die Bleiverbindung mit salpetersaurem Silberoxyd als schön orangefarbener Niederschlag erhalten, der sich wie diese gegen Wasser, Säuren, Weingeist und Aether verhält. Zersetzt sich beim Trocknen im Wasserbade. Verpufft beim Erhitzen. Bleibtreu.

			Bleibtreu. Im Vac. getr.
$C^{18}XH^5O^4$	191	45,17	
2 AgO	232,2	54,83	53,97
$C^{18}XH^5O^4,2AgO$	423,2	100,00	

Nitrocumarin löst sich ziemlich schwer in kochendem *Weingeist* und *Aether* und krystallisirt beim Erkalten sogleich in Nadeln. BLEIBTREU.

Amidkern $C^{18}AdH^9$.

Phloretylaminsäure.

$C^{18}NH^{11}O^4 = C^{18}AdH^9,O^4$.

HLASIWETZ. *Ann. Pharm.* 102, 162; *J. pr. Chem.* 72, 415.

Man lässt Weinphloretinsäure (oder das nicht destillirte, aber vom Iodsilber durch Filtriren und vom Iodvinafer durch Erhitzen befreite Product der Einwirkung des Iodvinafers auf phloretinsaures Silberoxyd) mit starkem Ammoniak in verschlossenem Gefäfse unter öfterem Umschütteln stehen, bis nach einigen Wochen der Ester verschwunden ist und sich kleine Krystalle ausscheiden, verdunstet Ammoniak und Weingeist und krystallisirt die nach dem Erkalten krystallisch erstarrte Masse aus heifsem Wasser um.

Kurze, feine, glänzende Säulen, die bei 110—115° schmelzen und beim Erkalten krystallisch erstarren.

			HLASIWETZ.
18 C	108	65,46	65,75
N	14	8,48	8,05
11 H	11	6,66	6,96
4 O	32	19,40	19,24
$C^{18}NH^{11}O^4$	165	100,00	100,00

Sublimirt beim Erhitzen im Glasrohr zum Theil, entwickelt bei stärkerem Erhitzen viel Ammoniak.

Löst sich wenig in kaltem *Wasser*. Die Lösung färbt Anderthalb-Chloreisen blau.

Löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

Stickstoffkern $C^{18}NH^9$.

Cinchonidin.

$C^{18}NH^{10}O = C^{18}NH^9,HO$.

WITTSTEIN. *N. Br. Arch.* 141, 32. *J. pr. Chem.* 72, 101.

Vorkommen. In der *China pseudoregia* Rinde, einer Chinarinde von unbekannter Herkunft, 3⅕ Proc. betragend.

Darstellung. Man digerirt die grobgepulverte Rinde mit warmem, salzsäurehaltigen Wasser, lässt die colirte, rothgelbe Flüssigkeit einige Tage mit überschüssigem Kalkbrei stehen und filtrirt. Den getrockneten und zerriebenen Niederschlag behandelt man wiederholt mit warmem, 90procentigen Weingeist, filtrirt, destillirt aus dem Filtrat den meisten Weingeist ab und lässt den Rückstand langsam verdunsten. Es scheiden sich fast farblose Krystallmassen aus, die man von der braunen Mutterlauge trennt. Letztere löst man nach dem völligen Verdunsten des Weingeistes in salzsäurehaltigem Wasser, fällt mit Ammoniak, löst den Niederschlag wieder in verdünnter Salzsäure, entfärbt die Lösung mittelst Thierkohle, fällt mit Ammoniak, löst den Niederschlag in Weingeist und befördert durch gelindes Verdunsten zur Krystallisation.

Eigenschaften. Farblose, glänzende, lange Säulen. Schmilzt bei 169 bis 170° C. Geruchlos. Schmeckt bitter. Wird beim Reiben elektrisch. Reagirt, in Weingeist gelöst, alkalisch. Verliert bei 160° nicht an Gewicht.

			Wittstein.
18 C	108	77,14	77,32
N	14	10,00	9,90
10 H	10	7,14	7,24
O	8	5,72	6,54
$C^{18}NH^{10}O$	140	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Bräunt sich beim Erhitzen und verbrennt mit rufsender Flamme. 2. Löst sich im frischen *Chlorwasser* leicht ohne Färbung, wird durch Ammoniak grauweifs gefällt, überschüssiges Ammoniak löst den Niederschlag mit weingelber Farbe. 3. Gibt, mit *Kalilauge* von 1,33 spec. Gewicht destillirt, gelbe, ölige Base von Bittermandelgeruch.

Verbindungen. Löst sich in ungefähr 3287 Theilen kaltem, 596 Theilen kochendem *Wasser.*

Löst sich in *Vitriolöl*, concentrirter *Salzsäure* und in concentrirter *Salpetersäure* auch beim gelinden Erwärmen ohne Veränderung.

Das salzsaure Cinchonidin wird gefällt, durch ätzende und kohlensaure Alkalien weifs, durch phosphorsaures Natron weifs, später krystallisch werdend, durch Iodkalium weifs, krystallisch, durch Chlorquecksilber weifs, flockig, durch Dreifach-Chlorgold hellcitrongelb, flockig.

Chlorplatin-salzsaures Cinchonidin. — Fällt beim Vermischen von salzsaurem Cinchonidin mit Zweifach-Chlorplatin in orangegelben Flocken nieder, die, bei 110° getrocknet, 28,5 Proc. Platin enthalten (Rechnung $C^{18}H^{10}NO,HCl, PtCl^2 = 28{,}8$ Proc.).

Salzsaures Cinchonidin wird durch salpetersaures Palladiumoxydul orangegelb, flockig gefällt, durch Schwefelcyankalium weifs, krystallisch, durch Gerbsäure milchweifs, flockig.

Löst sich in 88 Th. kaltem, 19 Th. kochendem *Weingeist* von 0,833 spec. Gew. Löst sich in 398 Th. kaltem *Aether* von 0,74 spec. Gew.

Sauerstoffstickstoffkern $C^{18}NH^5O^4$.

Cumaramin.

$C^{18}H^7NO^4 = C^{18}NH^5O^4,H^2$.

A. Frapolli u. Chiozza. *Ann. Pharm.* 95, 252. *J. pr. Chem.* 66, 342.

Bildung und Darstellung. Man bringt Nitrocumarin zu einem Gemenge von verdünnter Essigsäure und Eisenfeile und befördert die bald eintretende Einwirkung durch Erwärmen im Wasserbade. Es scheidet sich viel Eisenoxyd aus, dann setzen sich beim Erkalten gelbe Nadeln an den Wandungen des Gefäfses ab. Man filtrirt nach 24 Stunden das ausgeschiedene Eisenoxyd vom essigsauren Eisenoxydul ab, verdunstet, trennt das während des Eindampfens gebildete Eisenoxyd durch wiederholtes Filtriren der heifsen Lösung und lässt erkalten, wo gelbe Krystallnadeln von Cumaramin anschiefsen. Das ausgeschiedene Eisenoxyd enthält noch Cumaramin, das durch Behandeln des Niederschlages mit Weingeist, Verdunsten der weingeistigen Lösung im Wasserbade und Wiederauflösen des Rückstandes in Wasser erhalten wird. Sämmtliche Krystalle reinigt man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser.

Eigenschaften. Schöne, röthlichgelbe Nadeln von beträchtlicher Länge. Schmilzt bei 168—170°, verflüchtigt sich bei höherer Temperatur in gelben Dämpfen, die sich zu blassgelben Blättchen verdichten, oder destillirt bei raschem Erhitzen als schweres, beim Erkalten erstarrendes Oel über.

			FRAPOLLI u. CHIOZZA.
18 C	108	67,08	67,4
N	14	8,69	9,1
7 H	7	4,34	4,4
4 O	32	19,89	19,1
$C^{18}NH^7O^4$	161	100,00	100,0

Zersetzungen. 1. Bei raschem *Erhitzen* des Cumaramins entsteht eine kleine Menge eines nach Anilin riechenden Oels.

2. Wird durch kochende *Kalilauge* rasch zersetzt, Säuren fällen dann braune Flocken.

Verbindungen. Löst sich sehr wenig in kaltem, leicht in kochendem *Wasser*.

Salzsaures Cumaramin. — Cumaramin verbindet sich leicht mit Salzsäure zu einem in Blättchen krystallisirenden, in Wasser leicht löslichen Salz, dessen Lösung durch Ammoniak zum Krystallbrei von Cumaramin gesteht.

Chlorplatin-salzsaures Cumaramin. — Zweifach-Chlorplatin erzeugt in der Lösung des salzsauren Cumaramins gelben krystallischen, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

			FRAPOLLI u. CHIOZZA.
$C^{18}NH^7O^4,HCl^3$	267,2	72,97	
Pt	99	27,03	26,7
$C^{18}NH^7O^4,HCl,PtCl^2$	366,2	100,00	

Cumaramin löst sich leichter in *essigsaurem Eisenoxydul* als in *Wasser*. Es löst sich in kochendem *Weingeist*, die gesättigte Lösung gesteht beim Erkalten. Es löst sich kaum in *Aether*.

Stammkern $C^{18}H^{12}$.

Cume.

$C^{18}H^{12}$.

PELLETIER u. WALTER (1837). *Ann. Chim. Phys.* 67, 269; *Pogg.* 44, 81; *Pharm. Centr.* 1837, 551.
GERHARDT u. CAHOURS (1840). *N. Ann. Chim. Phys.* 1, 87; Nachtrag 1, 372; *J. pr. Chem.* 23, 343; *Ann. Pharm.* 38, 88.
GERHARDT. *N. Ann. Chim. Phys.* 14, 107.
ABEL. *Ann. Pharm.* 63, 308; *Mem. Chem. Soc.* 3, 441; *Phil. Mag. J.* 32, 63.
CAHOURS. *Compt. rend.* 24, 557. — 30, 321.
MANSFIELD. *Ann. Pharm.* 69, 179; *Quart. J. Chem. Soc.* 1, 244.
GERHARDT u. LIES-BODART. *Compt. rend.* 29, 506; *Compt. chim.* 1849, 385; *Ann. Pharm.* 72, 293.
RITTHAUSEN. *J. pr. Chem.* 61, 79; *Pharm. Centr.* 1854, 350.
CHURCH. *Phil. Mag. J.* 9, 256; *J. pr. Chem.* 65, 383; *Pharm. Centr.* 1855, 400.

Lies-Bodart. *Compt. rend.* 43, 394; *Pharm. Centr.* 1856, 797; *Ann. Pharm.* 100, 352.

Warren de la Rue u. H. Müller. *Chem. Gaz.* 1856, 375; *J. pr. Chem.* 70, 300.

Retinnyle, Pelletier u. Walter; *Cumène*, Gerhardt u. Cahours. *Cumol.*

Vorkommen. Im Erdöl aus Burmah, insofern dasselbe beim Durchleiten von 200° heifsem Wasserdampf Kohlenwasserstoffe liefert, aus denen durch Vitriolöl Cumeschwefelsäure erhalten wird. Warren de la Rue u. H. Müller.

Bildung. 1. Bei der Destillation von Cuminsäure mit überschüssigem Baryt. Gerhardt u. Cahours. 2. Bei der trocknen Destillation des Harzes von *Pinus maritima*, Pelletier u. Walter; des Holzes, in den rohen Holzgeist übergehend, Cahours; und der Steinkohlen, findet sich im Steinkohlentheeröl, Mansfield, Ritthausen, Church. 3. Bei der Destillation von Phoron mit wasserfreier Phosphorsäure. Gerhardt u. Lies, Lies.

Darstellung. 1. *Aus Cuminsäure.* Man erhitzt 1 Th. krystallisirte Cuminsäure mit 4 Th. Baryt in einer Retorte allmählig. Bei behutsamem Erhitzen und Anwendung von nicht mehr als 6 Gramm Cuminsäure geht nur farblose Cume über, während kohlensaurer Baryt bleibt. Die Anwendung gröfserer Mengen auf einmal ist unvortheilhaft. Gerhardt u. Cahours. Abel erhitzt Cuminsäure mit 4 Th. Kalk in einer kupfernen Retorte im tiefen Sandbade bis zum Glühen. Das farblose Destillat riecht widrig, brenzlich und behält diesen Geruch auch nach dem Rectificiren über Kalihydrat, daher Abel mit concentrirter Chromsäure (die Cumol nicht verändert) destillirt (worauf der widrige Geruch völlig verschwindet und der angenehme des Cumols hervortritt), und über Chlorcalcium trocknet.

2. Wird das braune Oel, welches bei der Bereitung von Leuchtgas durch trockne Destillation des Harzes von *Pinus maritima* erhalten wird, der fractionirten Destillation unterworfen, so geht zwischen 130—160° Toluol, dann Cume über. Diese wird mehrere Male destillirt unter Abscheidung des zuerst übergehenden, Toluol haltenden, Destillats, dann abwechselnd mit Vitriolöl und mit Aetzkali behandelt, und jedesmal destillirt (durch das Vitriolöl wird Naphtalin entfernt, aber bei zu lange fortgesetzter Behandlung auch Cume zerstört) und endlich 2- bis 3mal über Kalium rectificirt (wobei indess die Cume ebenfalls, wie es scheint unter Bildung von Kohlenstoffkalium, angegriffen wird). Pelletier u. Walter.

3. Aus dem leichten *Steinkohlentheeröl.* Vergl. V, 623. Geht bei 140—145° über, Mansfield, bei 139—140°. Ritthausen. 4. Geht beim Rectificiren der nach VI, 175, (6) aus rohem *Holzgeist* erhaltenen Oele bei 145—148° über. Cahours.

Eigenschaften. Farbloses, stark lichtbrechendes Oel. Gerhardt u. Cahours. Wasserhell, weniger dünnflüssig als Toluol. Spec. Gewicht 0,87 bei 13°, Pelletier u. Walter. Siedet bei 144°, Gerhardt u. Cahours; 148°, Abel, Cahours; 148°,4 bei 0,76 Meter Luftdruck, Church; 150°, Pelletier u. Walter; 153°, Gerhardt, und verdampft unzersetzt. Dampfdichte = 4,242, Pelletier u. Walter; 3,96, Gerhardt u. Cahours. — Riecht sehr angenehm, der Fune ähnlich, Gerhardt u. Cahours, doch weniger angenehm, Ritthausen, dem

Toluol ähnlich. Schmeckt stechend und zugleich etwas bitter. PELLETIER u. WALTER.

			PELLETIER u. WALTER. Mittel.	GERHARDT u. CAHOURS. Mittel.
18 C	108	90,00	89,48	89,81
12 H	12	10,00	10,08	9,97
$C^{18}H^{12}$	120	100,00	99,56	99,78

	ABEL.	GERHARDT u. LIES.	LIES.
18 C	90,34		89,57
12 H	9,88	10,2	10,28
$C^{18}H^{12}$	100,22		99,85

	Maafs.	Dampfdichte.
C-Dampf	18	7,4880
H-Gas	12	0,8318
Cumedampf	2	8,3198
	1	4,1599

PELLETIER u. WALTER untersuchten aus dem Harz von *pinus maritima*, GERHARDT u. CAHOURS und ABEL aus Cuminsäure, GERHARDT u. LIES aus Phoron (nach VI, 694, 1) und LIES aus Phoron (nach VI, 694, 2) dargestellte Cume.

Zersetzungen. 1. Wird durch rauchende *Schwefelsäure* in Cumeschwefelsäure verwandelt. GERHARDT u. CAHOURS. 2. Leitet man *Chlor* in kochende Cume unter Cohobation des Verflüchtigten, so erhält man ein dickes, schwachriechendes Oel, das schwierig mit russender, grüngesäumter Flamme brennt und dessen Dampf nicht die Augen reizt. PELLETIER u. WALTER. 3. Wird durch rauchende *Salpetersäure* in Nitrocume verwandelt, CAHOURS, NICHOLSON, ebenso beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure, aber bei längerem Kochen in eine eigenthümliche Säure, GERHARDT u. CAHOURS. Bei längerem Kochen verschwindet die Nitrocume wieder und verwandelt sich nach und nach in eine gelbliche Krystallmasse, welche bis auf wenig pulvrigen Rückstand in Ammoniak löslich ist. Aus der Lösung fällt Salzsäure Nitrobenzoesäure, Abel, CAHOURS. Verdünnte Salpetersäure verwandelt Cume nach 4 bis 5tägigem Kochen in Benzoesäure, ABEL. Cume wird durch Salpetersäure schon in der Kälte zersetzt und gelb gefärbt, beim Kochen löst sie sich auf, entwickelt viel Salpetrigsäuregas und wenig Blausäure, bei hinreichend viel Salpetersäure erhält man eine farblose Lösung, die beim Erkalten weifse Flocken abscheidet. Diese, mit Wasser gewaschen, erscheinen als weifse fettartige Materie, wenig in Wasser, leicht mit intensiv rother Farbe in Alkalien löslich und durch Säuren in rothen Flocken fällbar. PELLETIER u. WALTER. 4. Wird durch ein Gemenge von rauchender *Salpetersäure* und rauchender *Schwefelsäure* in Binitrocume verwandelt. CAHOURS. Die Einwirkung erfolgt schwierig und ist erst nach öfterer Erneuerung der Salpetersäure vollständig. RITTHAUSEN. 5. *Kalium* schwärzt sich oberflächlich bei längerer Berührung mit Cume und bedeckt sich mit einer schwarzen Kruste, die Kohlenstoffkalium zu sein scheint. PELLETIER u. WALTER. 6. Wird durch Aetzlauge und schmelzendes *Kalihydrat* nicht verändert. GERHARDT u. CAHOURS.

Cume löst sich nicht in *Wasser*. GERHARDT u. CAHOURS.

Sie löst *Schwefel* in der Hitze, der beim Erkalten kystallisirt. Sie löst *Iod*. PELLETIER u. WALTER.

Löst sich leicht in *Holzgeist*, *Weingeist*, *Aether*, *flüchtigen Oelen*. GERHARDT u. CAHOURS. Verbindet sich mit Oelen, Fetten und den meisten Harzen. PELLETIER u. WALTER.

Mesitylen.

$C^{18}H^{12}$.

Vergl. IV, 793.

CAHOURS. *N. Ann. Ch. Phys.* 25, 39; *J. pr. Ch.* 46, 349; *Ann. Pharm.* 69, 244. — *Compt. rend.* 30, 321. — *Ann. Pharm.* 74, 107.

HOFMANN. *Ann. Pharm.* 71, 121; *Quart. J. Chem. Soc.* 2, 104.

Das Mesitylen Kane's ist nach HOFMANN $C^{18}H^{12}$. Es gehört daher hierher und werden die neueren Arbeiten hier nachgetragen.

Darstellung und Reinigung. Das nach IV, 793 aus Aceton durch Vitriolöl erhaltene Oel geht beim Rectificiren zwischen 100° und 250° über. Man fängt das bei 120° bis 200° Uebergehende besonders auf und unterwirft es wiederholt der fractionirten Destillation, bis eine ziemlich constant zwischen 155° und 160° siedende Flüssigkeit erhalten wird. HOFMANN.

Eigenschaften. Hat die von KANE angegebenen Eigenschaften, aber siedet erst bei 155 bis 160°, HOFMANN, 162 bis 164°, CAHOURS. Riecht verschieden von Cume. HOFMANN. Dampfdichte 4,345 bei 236°, 4,282 bei 256°. CAHOURS. Früher gab CAHOURS die Dampfdichte zu niedrig an, IV, 794, weil er sie mit Mesitylen von niedrigerem Siedepunkt bestimmte.

	Maafs.	Dampfdichte.
C-Dampf	18	7,4880
H-Gas	12	0,8316
Mesitylendampf	2	8,3196
	1	4,1598

Isomer mit Cume, und mit Kohlenwasserstoffen aus rohem Holzgeist.

Es verdient weiter untersucht zu werden, ob nicht Cume, Mesitylen, Methol und der Kohlenwasserstoff von CHURCH (VI, 694) dennoch identisch sind. KR.

Zersetzungen. 1. *Brom* tropfenweise zu Mesitylen gefügt, so dafs letzteres im Ueberschufs bleibt, bildet Tribrommesitylen. HOFMANN. 2. Bildet mit nicht überschüssiger rauchender *Salpetersäure* in der Kälte Nitromesitylen, mit mehr Salpetersäure, wenn nicht abgekühlt wird, HOFMANN's Binitromesitylen, mit *Salpeter-Schwefelsäure* Trinitromesitylen. CAHOURS. Auch rauchende Salpetersäure bildet Trinitromesitylen. Kocht man dagegen Mesitylen mit verdünnter Salpetersäure, so wird es nur langsam angegriffen, färbt sich gelb, wird weniger flüssig und verwandelt sich bei wiederholtem Destilliren mit Salpetersäure in ein gelbes Oel, das sehr zum Krystallisiren geneigt, aber ein Gemenge ist. Wendet man mäfsig starke Salpetersäure an, so ist das Mesitylen nach wenigen Destillationen völlig in Binitromesitylen verwandelt. HOFMANN. 3. Löst sich in *Vitriolöl* mit roth-

brauner Farbe unter Bildung von Mesitylen-Schwefelsäure. Beim Erwärmen entwickelt sich schweflige Säure und Kohle scheidet sich aus. HOFMANN.

Methol.

$C^{18}H^{12}$.

Vergl. IV, 812.

VÖLCKEL. *Pogg.* 82, 496; 83, 272 u. 557. — *Pogg.* 84, 101; Ausz. *Ann. Pharm.* 80, 306. — *Ann. Pharm.* 86, 331.

Da das nach IV, 812 erhaltene Methol von WEIDMANN u. SCHWEIZER nach VÖLCKEL C^{18} enthält, so ist es hier einzureihen, und werden die neueren Arbeiten hier nachgetragen.

Bildung und Darstellung. 1. Das nach IV, 813 durch Destillation vom Xylit, Mesit u. a. mit Vitriolöl erhaltene Methol von WEIDMANN u. SCHWEIZER ist ein Gemenge, das Sauerstoff enthält. Daher man dieses Methol mit Vitriolöl zu gleichen Maafsen allmählig unter beständigem Abkühlen mischt, stark schüttelt und hinstellt, wo sich über dem dunkelbraunen Vitriolöl wasserhelle Flüssigkeit erhebt. Diese wird mit einem Heber abgehoben, mit $1/2$ Volum frischem Vitriolöl geschüttelt, welches sich nicht erhitzt und nur schwachbraun färbt, vom Vitriolöl getrennt, mit Wasser gewaschen und rectificirt, dann über Chlorcalcium getrocknet. So liefern 2 Theile unreines Methol ein Theil reines. VÖLCKEL. 2. Die beim Destilliren des Holztheers erhaltenen leichten Oele lassen beim Rectificiren zwischen 70 und 100° Essigformester und Acetone, zwischen 100 bis 150° Toluol, Xylol und Mesityloxyd mit wenig Methol, dann bei 150 bis 200° sauerstofffreie Oele übergehen, die, wie das rohe Methol nach 1 behandelt, reines Methol liefern. VÖLCKEL.

Vielleicht gehört der Kohlenwasserstoff hierher, den CAHOURS aus rohem Holzgeist nach VI, 175, (6) durch Vitriolöl erhielt, welcher nach dem Abdestilliren des Toluol's, Xylol's und der Cume bei 164 bis 168° überging und der nach CAHOURS mit Cume und Mesitylen gleiche Zusammensetzung und Dampfdichte hat, aber von beiden verschieden ist. (*Compt. rend.* 30, 321.)

Eigenschaften. Wasserhell, leichter als Wasser. Beginnt, nach 1 erhalten, bei 160° zu kochen, kommt bei 170° in volles Kochen und geht unter beständigem Steigen des Thermometers bis auf 220° über. Das zwischen 160 und 190° übergegangene (a) hat ein spec. Gew. von 0,868; das zwischen 190 und 220° übergegangene (b) ein spec. Gewicht von 0,879. Fängt, nach 2 dargestellt, bei 155° zu kochen an und geht unter fortwährend, zuletzt bis 205° steigender Temperatur über. Das Destillat in 5 Antheilen aufgefangen, hat ein spec. Gew. von 0,861 zwischen 150 und 160° (a); 0,867 zwischen 160 und 170° (b); 0,871 zwischen 170 und 180° (c); 0,877 zwischen 180 und 190° (d); 0,881 zwischen 190 und 265° (e). Riecht eigenthümlich.

			VÖLCKEL. Nach 1. a.	b.
C 18	108	90,00	89,66	89,74
H 12	12	10,00	10,33	10,27
$C^{18}H^{12}$	120	100,00	99,99	100,01

Völckel.

Nach 2.

	a.	b.	c.	d.	e.
18 C	89,60	89,72	89,99	89,66	89,83
12 H	10,21	10,13	9,99	10,25	10,25
$C^{12}H^{12}$	99,81	99,85	99,89	99,91	100,08

Ist also ein Gemisch von verschiedenen flüchtigen Oelen, die mit Mesitylen (und Cume) isomer sind. Völckel.

Brennt mit rufsender Flamme· Wird durch concentrirte Salpetersäure und durch Vitriolöl erst nach längerer Zeit zersetzt.

Löst sich nicht in *Wasser*. Löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Kohlenwasserstoff $C^{18}H^{12}$.

Church. *Phil. Mag. J.* 9, 256.

Entsteht beim Destilliren von Nelkensäure mit überschüssigem Baryt.
Siedet bei 142°. Isomer mit Cume.
Bildet eine Nitroverbindung.

Phoron.

$$C^{18}H^{14}O^{2}=C^{18}H^{12},2HO.$$

Laurent. (1837) *Ann. Ch. Phys.* 65, 329.
Gerhardt u. Lies-Bodart. (1849) *Compt. rend.* 29, 506; *Compt. chim.* 1849, 385; *Ann. Pharm.* 72, 293.
Limpricht. *Ann. Pharm.* 94, 246.
Lies-Bodart. *Compt. rend.* 43, 394; *Ann. Pharm.* 100, 352; *Pharm. Centr.* 1856, 797.

Camphoryle. Laurent. *Phorone.*

Bildung und Darstellung. 1. *Aus camphersaurem Kalk.* Man destillirt camphersauren Kalk in kleinen Portionen und rectificirt das braune Oel, wo wenig Theer zurückbleibt. Gerhardt u. Lies. Laurent erhielt Wasser, braunes Oel und braune, dicke Materie, während kohlensaurer Baryt und Kohle blieb. Das Oel durch Kali getrocknet und destillirt, gab als erste Hälfte des Destillats sein Camphoryle. 2. *Aus Krümelzucker.* Man destillirt einen dicken Syrup von Krümelzucker mit Kalk, wo Oel übergeht. Dieses kommt bei 86° ins Sieden und läfst Metaceton übergehen, dann bei 208° Phoron. Lies. 3. Aus dem nach 2 erhaltenen *Metaceton* wird durch einmaliges Destilliren mit wasserfreier Phosphorsäure Phoron erhalten. Lies. 4. Beim Destilliren einer in reifen *Vogelbeeren* enthaltenen syrupartigen Substanz mit Kalk erhält man Phoron. In einem anderen Jahre wurde mit Vogelbeeren derselben Reife kein Phoron erhalten. Lies.

Eigenschaften. Farbloses, Laurent, gelbliches Oel, Gerhardt u. Lies. Sehr flüssig. Laurent. Leichter als Wasser. Kocht bei 208, Gerhardt u. Lies, bei 170 bis 180° Laurent, und verdampft ohne Zersetzung. Riecht stark, pfefferminzartig, Gerhardt u. Lies, nach Poley, Laurent. Dampfdichte = 4,982. Gerhardt u. Lies.

			Laurent.	Gerhardt u. Lies.
18 C	108	78,26	78,59	77,82
14 H	14	10,15	10,06	10,20
2 O	16	11,59	11,35	11,98
$C^{18}H^{14}O^2$	138	100,00	100,00	100,00

	Lies.		
	a.	b.	c.
18 C	77,92	77,90	77,7
14 H	10,20	10,27	10,4
2 O	11,88	11,83	11,9
$C^{18}H^{14}O^2$	100,00	100,00	100,0

	Maafs.	Dampfdichte.
C-Dampf	18	7,4880
H-Gas	14	0,9702
O-Gas	1	1,1093
Phorondampf	2	9,5675
	1	4,7838

Laurent u. Gerhardt und Lies untersuchten nach 1 dargestelltes, Lies (a) nach 4, (b) nach 2 und (c) nach 3 dargestelltes Phoron.
Ist nach Laurent $C^{20}H^{14}O^2$.

Zersetzungen. 1. Färbt sich an der *Luft* dunkler. Gerhardt u. Lies. 2. Löst sich in *Vitriolöl* mit blutrother Farbe, Wasser fällt das meiste Oel wieder. Gerhardt u. Lies. 3. Wird von wasserfreier *Phosphorsäure* lebhaft angegriffen, bei zweimaliger Destillation mit derselben in Cume verwandelt. Gerhardt u. Lies, Lies. 4. Wird durch *Fünffach-Chlorphosphor* in Chlorphoryl verwandelt. Lies. 5. Entwickelt mit *Salpetersäure* rothe Dämpfe, Laurent, und wird in Harz verwandelt. Gerhardt u. Lies. 6. Entwickelt mit *Kalium* bei gelindem Erwärmen Wasserstoffgas und scheint zu $C^{18}H^{13}KO^2$ zu werden. Lies. 7. Erwärmt sich mit Kalikalk, scheint sich damit zu verbinden und läfst bei 240° ein farbloses Oel übergehen, das vom Phoron verschieden zu sein scheint. Gerhardt u. Lies.

Verbindungen Phoron löst sich nicht in Wasser. Es verbindet sich weder mit Säuren noch mit Alkalien. Laurent.

Es vereinigt sich nicht mit zweifach-schwefligsauren Alkalien, weder beim Schütteln und Erwärmen mit der wässrigen Lösung des Kali- oder Natronsalzes, noch beim Vermischen seiner weingeistigen Lösung mit weingeistigem zweifach-schwefligsauren Ammoniak. Limpricht.

Es löst sich in *Weingeist* und besonders leicht in *Aether*. Laurent.

Mesitylenbihydrat.

$$C^{18}H^{14}O^2 = C^{18}H^{12},2HO.$$

Limpricht. *Gött. Nachrichten* 1858, 246.

Läfst man Aceton mehrere Wochen mit gebranntem Marmor in Berührung und destillirt die entstandene Masse, so geht zuerst Aceton, dann bei 129° die Verbindung $C^{12}H^{10}O^2$ und endlich bei 210° Mesi-

tylenbihydrat über. Letzteres ist $C^{18}H^{14}O^2 = 3(C^6H^6O^2) - 4HO$. Es kocht bei 210 bis 220°, aber bräunt und zersetzt sich etwas.

Isomer oder vielleicht identisch mit Phoron. Kr.

Chlorphoryl.

$C^{18}ClH^{13} = C^{18}H^{12},HCl$.

Lies-Bodart. *Compt. rend.* 43, 394; *Ann. Pharm.* 100, 353.

Wird beim Behandeln des Phorons mit Fünffach-Chlorphosphor erhalten.

Angenehm riechendes Oel, das gegen 175° siedet. Leichter als Wasser.

			Lies-Bodart.
18 C	108	69,04	68,83
Cl	35,5	22,66	23,10
13 H	13	8,20	8,07
$C^{18}ClH^{13}$	156,5	100,00	100,00

Zersetzt sich in Weingeist gelöst und mit Ammoniakgas gesättigt beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre, scheidet wenig Krystalle ab, deren Chlorgehalt ziemlich der Formel $C^{18}H^{15}N,HCl$ entspricht.

Cumeschwefelsäure.

$C^{18}H^{12}S^2O^6 = C^{18}H^{12},2SO^3$.

Gerhardt u. Cahours. *N. Ann. Ch. Phys.* 1, 90.

Acide sulfocuménique.

Nur in Verbindung mit Wasser und mit Baryt bekannt.

Bildung. Entsteht beim Zusammenbringen von Cume mit rauchendem Vitriolöl.

Darstellung des Barytsalzes. Man übergiefst im Cylinder 1 Th. Cume mit 2 Th. rauchendem Vitriolöl und rührt mit einem Glasstabe um, bis sich alles gelöst hat. Bei grofsen Mengen kann man das Ganze ruhig in verschlossener Flasche hinstellen, wo dann allmählig Lösung entsteht. Man verdünnt die dunkelbraune Lösung mit 4 Maafs Wasser, wo sich, wenn Cume und Vitriolöl lange genug in Berührung blieben, farblose Lösung ohne Ausscheidung von Cume bildet, sättigt die Flüssigkeit mit feingepulvertem kohlensauren Baryt, filtrirt und dampft ab (wobei Siedhitze angewandt werden kann), beim Erkalten krystallisirt cumeschwefelsaurer Baryt. Die farblose Mutterlauge gibt bis auf den letzten Tropfen dasselbe Salz, das durch Pressen zwischen Papier rein erhalten wird.

Der *cumeschwefelsaure Baryt* bildet sehr schöne, stark perlglänzende Schuppen. Er löst sich sehr leicht in Wasser, besonders heifsem. Er löst sich in Weingeist, auch im wasserfreien und in Aether.

			Gerhardt u. Cahours. Bei 100°. Mittel.
Ba	68,5	25,61	25,73
18 C	108	40,34	39,94
11 H	11	4,11	4,32
2 S	32	11,96	11,59
6 O	48	17,98	18,42
$C^{18}H^{11}Ba,2SO^3$	267,5	100,00	100,00

Enthält mit aus Phoron bereiteter Cume dargestellt 25,2 Proc. Baryum, Gerhardt u. Lies.

Der cumeschwefelsaure Baryt fällt nicht salzsauren Kalk, Bleizucker, nicht die salzsauren Salze des Wismuthoxydes, Nickeloxyduls, Kupferoxyds und Quecksilberoxyds.

Als Gerhardt u. Cahours die von Pelletier u. Walter nach VI, 690, 2 erhaltene Cume mit rauchender Schwefelsäure behandelten, löste sie sich langsamer, doch völlig mit braunrother Farbe. Die mit Wasser verdünnte und dadurch farblos gewordene Lösung lieferte mit kohlensaurem Baryt gesättigt und filtrirt Barytsalz. Aber dieses löste sich weniger in Wasser als cumeschwefelsaurer Baryt, daher die stark eingeengte Lösung nicht beim Erkalten erstarrte, sondern allmählig auf der Oberfläche Krystallrinden absetzte, die keinen Perlglanz zeigten. Aus der zur Trockne verdunsteten Lösung zog Aether das Harz, jedoch nicht vollständig aus, denn das Salz krystallisirte immer noch schlecht, selbst aus wässrig-weingeistiger Lösung. Es löste sich schwierig in absolutem Weingeist.

			Gerhardt u. Cahours. Bei 100°
Ba	68,5	25,61	25,00
18 C	108	40,34	40,69
11 H	11	4,11	4,32
2 S	32	11,96	12,06
6 O	48	17,98	17,93
$C^{18}H^{11}Ba,2SO^3$	267,5	100,00	100,00

Mesitylen-Schwefelsäure.

$$C^{18}H^{12}S^2O^6 = C^{18}H^{12},2SO^3.$$

Hofmann. *Ann. Pharm.* 71, 134.

Mesitylolschwefelsäure.

Nur in Verbindung mit Basen bekannt. Isomer mit Cumeschwefelsäure.

Rauchende Schwefelsäure löst Mesitylen zur rothbraunen Flüssigkeit, die an der Luft allmählig krystallisch wird. Man verdünnt die Lösung mit Wasser, wodurch sie farblos wird, sättigt sie mit kohlensaurem Bleioxyd, filtrirt vom schwefelsauren Bleioxyd ab, entfärbt das Filtrat mit Thierkohle und verdunstet allmählig, wo das Bleisalz in schönen weifsen Nadeln völlig rein anschiefst.

Mesitylenschwefelsaures Bleioxyd.			Hofmann.
18 C	108	35,69	35,66
11 H	11	3,63	3,81
Pb	103,56	34,22	34,05
2 S	32	10,58	
6 O	48	15,88	
$C^{18}H^{11}Pb,2SO^3$	302,56	100,00	

Mesitylenschwefelsaures Silberoxyd. — Krystallisirbar. Es schwärzt sich leicht am Licht. Sehr löslich in Wasser.

Sauerstoffkern $C^{18}H^6O^6$.

Bergapten.

$C^{18}H^6O^6$?

KALBRUNER. *Baumgärt. Jahrb. Phys.* 3, 367.
MULDER. *J. pr. Ch.* 17, 104; *Ann. Pharm.* 31, 70.
OHME. *Ann. Pharm.* 31, 320. — *N. Br. Arch.* 53, 287.

Bergamottölhydrat. Stearopten des Bergamottöls. Bergamottcampher.

Vorkommen. Im Bergamottöl. — Bildet den Hauptbestandtheil des sich beim Aufbewahren abscheidenden Bodensatzes. OHME.

Reinigung. Man preſst den Bodensatz aus Bergamottöl zwischen oft erneuertem Flieſspapier, trocknet ihn bei 100°, wo er die Hälfte seines Gewichts verliert und schmutzig gelb, zerreiblich wird; wäscht ihn mit kaltem Weingeist, um Harz zu entfernen und löst in kochendem. Die Lösung auf $^1/_3$ verdunstet scheidet Krystalle aus, von denen die Mutterlauge nichts mehr liefert. KALBRUNER. MULDER läſst den Bodensatz aus Weingeist krystallisiren. OHME preſst und behandelt ihn mit Aether, um Oel zu lösen, läſst dann wiederholt aus heiſsem Weingeist krystallisiren.

Eigenschaften. Weiſse, kurze, seidenglänzende Nadeln, die in höherer Temperatur (bei 206,5° MULDER) zum farblosen Oel schmelzen, das beim Erkalten krystallisch erstarrt. KALBRUNER. OHME. Geruchlos. Geschmacklos. Neutral. Unzersetzt flüchtig. (Vergl. unten.)

			MULDER.		OHME.
18 C	108	66,67	67,02		67,21
6 H	6	3,70	3,88		3,80
6 O	48	29,63	29,10		28,99
$C^{18}H^6O^6$	162	100,00	100,00		100,00

Zersetzungen. 1. Schmilzt über der Weingeistlampe zum gelben Oel, wird schwarz, sublimirt sich gröſstentheils in blendend weiſsen, in Vitriolöl und in Weingeist löslichen Flocken und läſst Kohle. KALBRUNER. Der Dampf zersetzt sich einige Grade über dem Schmelzpunkt. MULDER. 2. *Verbrennt* angezündet mit heller Flamme. OHME. 3. Färbt sich mit *Vitriolöl* roth. MULDER. 4. Wird nicht durch kalte, aber durch heiſse *Salpetersäure* zersetzt, ohne Kleesäure zu bilden. MULDER. 5. Verschluckt weder *Salzsäuregas*, noch *Ammoniakgas*. MULDER.

Verbindungen. Löst sich kaum in *Wasser*. OHME. Löst sich in 2000 Theilen kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in Flocken, aus 4fach verdünnter Lösung beim Erkalten in schönen, haarförmigen Krystallen aus. KALBRUNER. Die Lösung fällt nicht Kalkwasser, salzsauren Baryt, Eisenvitriol, Bleizucker, salpetersaures Silberoxyd, Oxalsäure und Gallustinktur. KALBRUNER.

Löst sich nicht in verdünnter Schwefelsäure. Löst sich in *Vitriolöl*, durch Wasser, nicht durch Weingeist fällbar. KALBRUNER. Löst sich nicht in *Salzsäure*, KALBRUNER, MULDER, nicht in *Ammoniak*, MULDER, beim Kochen mit Ammoniak zum Theil. KALBRUNER. Löst sich in kalter, concentrirter *Salpetersäure*, durch Wasser fällbar. KALBRUNER.

Löst sich in *Kalilauge* zur rothbraunen Flüssigkeit und wird nicht durch Wasser oder Weingeist, aber durch Säuren als weiſser Niederschlag gefällt. KALBRUNER.

Löst sich bei 15° in 200 Th. *Weingeist* von 0,85 spec. Gew., KALBRUNER, reichlich in kochendem Weingeist, so daſs die Lösung beim Erkalten gesteht. OHME. Löst sich in *Aether*. MULDER. Löst sich in warmem *Eisessig*, durch Wasser fällbar, nicht in verdünnter Essigsäure. KALBRUNER.

Bromkern $C^{18}Br^3H^9$.

Tribrommesitylen.
$C^{18}Br^3H^9$.

HOFMANN. *Ann. Pharm.* 71, 128.

Man tröpfelt Brom zu immer überschüssig bleibendem Mesitylen und wartet zwischen jedem Zusatze die Abkühlung ab. Das Mesitylen verwandelt sich in eine weifse Krystallmasse, die durch Waschen mit Wasser vom Hydrobrom befreit, dann 3mal aus heissem Weingeist umkrystallisirt wird.

Weifse Nadeln, ohne Zersetzung verdampfbar. Wird durch Kali oder Ammoniak nicht angegriffen. Löst sich nicht in Wasser.

			HOFMANN.
18 C	108	30,25	30,70
3 Br	240	67,22	66,68
9 H	9	2,53	2,79
$C^{18}Br^3H^9$	357	100,00	100,17

Chlorkern $C^{18}Cl^2H^{10}$.

Oel aus Thymol. $C^{18}Cl^2H^{10}$.

LALLEMAND. *Compt. rend.* 43, 375; *Ann. Pharm.* 101, 125. — *N. Ann. Ch. Phys.* 49, 148; *Ann. Pharm.* 102, 124.

Behandelt man 30 bis 40 Gramm in einer Retorte befindliches Thymol mit überschüssigem Chlor, so entsteht zähes Product, das dem Sonnenlichte ausgesetzt, dann beim Destilliren Propylengas (C^6H^6) entwickelt, festes, bei 270° siedendes Dreifach-Chlortoluenol ($C^{14}H^5Cl^3O^2$) und eine bei 365° kochende Flüssigheit übergehen läfst. Diese ist $C^{18}Cl^2H^{10}$, also wohl Zweifach-Chlorcume.

Nitrokern $C^{18}XH^{11}$.

Nitrocume.
$C^{18}NH^{11}O^4 = C^{18}XH^{11}$.

CAHOURS. *Compt. rend.* 24, 552. — 26, 315.
NICHOLSON. *Ann. Pharm.* 65, 58; *Quart. J. chem. Soc.* 1, 2.
RITTHAUSEN. *J. pr. Ch.* 61, 79; *Pharm. Centr.* 1854, 350.

Cumène nitrique. Nitrocumol. Nitrocumène.

Bildung. Aus Cume und rauchender Salpetersäure. (Vergl. VI, 691.)

Darstellung. Man löst Cume völlig in rauchender Salpetersäure, wobei sich die Mischung erhitzt und viel rothe Dämpfe entwickelt, und fällt die Nitrocume durch Wasser als schweres Oel. NICHOLSON.

Eigenschaften. Gelbliches Oel, riecht schwächer und weniger angenehm als Nitrofune. RITTHAUSEN.

Wird durch *Hydrothion* bei Gegenwart von Weingeist und Ammoniak in Cumidin umgewandelt. CAHOURS, NICHOLSON.

Nitromesitylen.

$$C^{18}NH^{11}O^4 = C^{18}XH^{11}.$$

CAHOURS. *Compt. rend.* 30, 322.

Entsteht durch Einwirken von nicht überschüssiger rauchender Salpetersäure auf Mesitylen in der Kälte.

Ist vielleicht identisch mit KANE's Mesitaldehyd (IV, 797). GERHARDT. *Traité* 1, 708.

Erhitzt sich mit weingeistigem Kali, und gibt beim Destilliren sehr wenig flüssiges Alkaloid und einen festen Körper, der sich sehr leicht in Weingeist löst, daraus bei freiwilligem Verdunsten in schönen Tafeln krystallisirt und isomer mit Nitromesitylen ist.

Nitrokern $C^{18}X^2H^{10}$.

Binitrocume.

$$C^{18}N^2H^{10}O^8 = C^{18}X^2H^{10}.$$

CAHOURS. *Compt. rend.* 24, 552. — 26, 315.
RITTHAUSEN. *J. pr. Ch.* 61, 79.

Cumène binitrique. Binitrocumol.

Bildung und Darstellung. (VI, 691.)
Krystallisirt aus Weingeist in weissen Blättchen. RITTHAUSEN.

Wird durch *Hydrothion-Ammoniak* leicht in Nitrocumidin umgewandelt. CAHOURS. Löst sich nicht in Aetzlauge, aber in weingeistigem Kali und wird dadurch wie Nitrotoluol verändert. Salzsäure fällt aus der Lösung braune Flocken. RITTHAUSEN.

Binitromesitylen.

$$C^{18}N^2H^{10}O^8 = C^{18}X^2H^{10}.$$

HOFMANN. *Ann. Pharm.* 71, 130.

Darstellung. Man destillirt mäfsig starke Salpetersäure einige Mal über Mesitylen, bis dieses in eine Krystallmasse verwandelt ist, die man mit Wasser wäscht und aus Weingeist krystallisirt.

Lange Nadeln. Sublimirbar.

			HOFMANN.
18 C	108	51,42	51,07
2 N	28	13,35	
10 H	10	4,76	4,98
8 O	80	30,47	
$C^{18}X^2H^{10}$	210	100,00	

Wird in Weingeist gelöst durch *Hydrothion* in Nitromesidin umgewandelt.

Löst sich leicht in *Weingeist*.

Nitrokern $C^{18}X^3H^9$.

Trinitromesitylen.

$C^{18}N^3H^9O^{12}=C^{18}X^3H^9$.

CAHOURS. *N. Ann. Ch. Phys.* 25, 39; *J. pr. Ch.* 46, 349; *Ann. Pharm.* 69, 244. — *Compt. rend.* 30, 321.
HOFMANN. *Ann. Pharm.* 71, 129; *Quart. J. chem. Soc. Lond.* 2, 104.
MAULE. *Ann. Pharm.* 71, 143.

Trinitromesitylol.

Bildung. Entsteht beim Einwirken von Salpeterschwefelsäure, CAHOURS, oder von rauchender Salpetersäure, HOFMANN, auf Mesitylen.

Darstellung. Man tröpfelt Mesitylen langsam in ein Gemisch von gleichen Maafsen rauchender Salpetersäure und rauchendem Vitriolöl unter beständigem Umrühren. Es scheiden sich bald weifse Flocken ab, die aus weifsen verfilzten Nadeln bestehen. Man verdünnt mit Wasser, sammelt die Flocken auf dem Filter, wäscht sie mit Wasser, prefst zwischen Papier, befreit sie durch kalten Weingeist von einer beigemischten, rothgelb färbenden Materie und sublimirt sie bei gelinder Wärme. CAHOURS. Oder man reinigt durch Umkrystallisiren aus Aceton. HOFMANN. Man erhält die Verbindung in schönen Säulen, wenn man nur so viel Mesitylen in Salpeterschwefelsäure tröpfelt, dafs sie anfängt sich zu trüben, und dann hinstellt, wo die Krystalle sehr langsam entstehen. CAHOURS.

			CAHOURS. Mittel.	HOFMANN.
18 C	108	42,35	42,33	42,14
3 N	42	16,47	16,55	
9 H	9	3,53	3,51	3,87
12 O	96	37,65	37,61	
$C^{18}X^3H^9$	255	100,00	100,00	

Isomer, polymer oder vielleicht identisch mit salpetrigsaurem teleyloxyd. IV, 795.

Wird sehr schwer durch *Hydrothion* reducirt, wobei ein besonderes Alkaloid entsteht. MAULE.

Löst sich nur sehr schwierig in kochendem *Weingeist* und *Aether*. Löst sich leicht in *Aceton*. HOFMANN.

Stickstoffkern $C^{18}NH^{11}$.

Cumidin.

$C^{18}NH^{13}=C^{18}NH^{11},H^2$.

CAHOURS. (1847) *Compt. rend.* 24, 557. — 26, 315. — 30, 321.
ED. CHAMBERS NICHOLSON. *Ann. Pharm.* 65, 58; *Quart. J. Chem. Soc.* 1, 2.
A. W. HOFMANN. *Ann. Pharm.* 66, 145; — 74, 15.
RITTHAUSEN. *J. pr. Ch.* 61, 79; *Pharm. Centr.* 1854, 350.
CHURCH. *Phil. Mag. J.* 9, 454.

Cumine. Cumidine.

Von CAHOURS entdeckt, von NICHOLSON untersucht.
Bildung. (VI, 699.)

Darstellung. Man löst Nitrocume in Weingeist und sättigt die Lösung zuerst mit Ammoniak, dann mit Hydrothion. Nach einigen Tagen, wenn der Geruch nach Hydrothion unter Fällung von viel Schwefel verschwunden ist, wiederholt man das Einleiten von Hydrothion, destillirt die gesättigte Flüssigkeit, wodurch die Zersetzung des Hydrothions beschleunigt wird, und setzt diese Behandlung fort, bis alles Nitrocumol verschwunden ist. Hierauf entfernt man Hydrothion-Ammoniak und Weingeist durch Abdestilliren, löst den Rückstand in Salzsäure, filtrirt von Schwefel ab, verdunstet, bis die Flüssigkeit beim Erkalten zur Krystallmasse erstarrt, und scheidet aus der kochenden Lösung des salzsauren Cumidins die Basis durch Kali, wo sie sich als Oelschicht über der Flüssigkeit erhebt. Man rectificirt dieses Oel, übersättigt es mit concentrirter Oxalsäurelösung, verdunstet zur Trockne, löst den Rückstand in kochendem Weingeist, behandelt die Lösung mit Blutkohle, wo das Filtrat beim Erkalten völlig reine, farblose Säulen des oxalsauren Salzes liefert. Dieses wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Kali zersetzt, die sich erhebende Oelschicht mit der Pipette abgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und rasch rectificirt. NICHOLSON.

Eigenschaften. Blafsgelbes oder, frisch destillirt, fast farbloses Oel, von 0,9526 spec. Gew. Bricht und zerstreut das Licht stark. Erstarrt beim Erkälten durch Eis und Kochsalz zu einer aus quadratischen Tafeln bestehenden Masse, die bei steigender Temperatur rasch wieder schmelzen. (Einmal erhielt NICHOLSON im Winter ohne Kältemischung dieselben Tafeln, die dann fest blieben.) Gibt auf Papier einen Oelfleck, der allmählig verschwindet. Siedet in Berührung mit Platindraht bei 225° und 0,761 Meter Luftdruck ganz constant. Riecht eigenthümlich, schmeckt brennend. Neutral gegen Curcuma und rothes Lackmuspapier. Färbt Fichtenholz intensiv gelb (wie Anilin und Toluidin), zeigt aber mit Chlorkalk nicht die Reaction des Anilins. NICHOLSON.

			NICHOLSON.
18 C	108	80,00	79,82
N	14	10,37	10,67
13 H	13	9,63	9,66
$C^{18}NH^{13}$	135	100,00	100,15

Zersetzungen. 1. Färbt sich, der *Luft* ausgesetzt, schon nach einigen Minuten gelb, dann dunkelroth, besonders schnell in der Wärme. 2. Der Dampf *verbrennt* mit gelber, stark rufsender Flamme. 3. Wird durch *chlorsaures Kali* und *Salzsäure* heftig angegriffen und in eine braune, zähe, stark nach Trichlorcarbolsäure riechende Masse verwandelt, die von Weingeist unter Zurücklassung von Chloranil gelöst wird. 4. Wird durch *Brom* unter Entwicklung von Wärme und Bromwasserstoff in eine feste, in Wasser unlösliche, in Weingeist und Aether lösliche Masse verwandelt, die in langen weifsen Nadeln krystallisirt, vielleicht Tribromcumidin ($C^{18}NH^{10}Br^{3}$). 5. Concentrirte *Salpetersäure* löst Cumidin mit prächtiger Purpurfarbe, worauf Wasser Flocken fällt, die eine Säure zu sein scheinen. 6. Trockne

Chromsäure erhitzt sich mit Cumidin stark, aber ohne Entflammung. 7. Verwandelt sich im *Phosgengase* sogleich in eine Krystallmasse, welche aus Weingeist in langen, dem Salpeter ähnlichen Krystallen anschiefst, wohl Carbocumidin, $C^{18}NH^{12},CO$. 8. Löst sich in *Schwefelkohlenstoff* und entwickelt dann reichlich Hydrothion, Wasser fällt nach langer Zeit ein bald erstarrendes Oel, das aus Weingeist in langen Nadeln krystallisirt, wohl Sulfocarbocumidin, $C^{18}NH^{12},CS$, entsprechend der Anilinverbindung. NICHOLSON. 9. Wird in Wasser gelöst, durch *Cyangas* in Cyancumidin verwandelt. HOFMANN. 10. Erstarrt mit *Anilocyansäure* sogleich zur festen Krystallmasse, wohl von Carbanilid-Carbocumidin. $C^{14}H^5NO^2+C^{18}NH^{13}=C^{32}N^2H^{18}O^2$. HOFMANN.

Verbindungen. Cumidin löst sich sehr wenig in *Wasser*.

Löst sich sehr leicht in *Schwefelkohlenstoff*.

Mit Säuren. Cumidin ist eine sehr schwache Basis. Es fällt aus Eisenoxydsalzen das Eisenoxydhydrat. Es fällt nicht die Zink- und Alaunerdesalze. Mit Säuren liefert es sehr leicht krystallisirbare Salze, die mit Ausnahme einiger Doppelsalze, welche schwere Chlormetalle enthalten, farblos sind, aber der Luft ausgesetzt oder beim Trocknen bei sehr hoher Temperatur röthlich werden. Sie reagiren sauer und sind wasserfrei, wie die Anilinsalze. Aus concentrirten Lösungen der Cumidinsalze scheiden Alkalien das Cumidin in dunkeln Oeltropfen, aus verdünnten als Gerinnsel. Die Salze lösen sich alle in Wasser, doch besser in Weingeist. NICHOLSON.

Phosphorsaures Cumidin krystallisirt leicht.

Schwefelsaures Cumidin. — Man löst Cumidin in kochender, verdünnter Schwefelsäure, wo die Lösung beim Erkalten zur Krystallmasse erstarrt, die, mit Thierkohle umkrystallisirt, völlig rein erhalten wird.

Geruchlos, schmeckt unangenehm bitter, zeigt bei 100° Geruch nach Cumidin und färbt sich röthlich, ohne sich weiter zu verändern. Löst sich wenig in kaltem Wasser, viel leichter in Weingeist.

			NICHOLSON.
18 C	108	58,70	58,66
N	14	7,61	
14 H	14	7,60	7,94
O	8	4,35	
SO^3	40	21,74	21,77
$C^{18}NH^{13},HO,SO^3$	184	100,00	

Hydriod-Cumidin krystallisirt leicht. Scheint das löslichste Cumidinsalz zu sein.

Hydrobrom-Cumidin krystallisirt leicht.

Salzsaures Cumidin. — Cumidin verbindet sich unter Wärmeentwicklung mit Salzsäure. Krystallisirt aus Wasser oder Weingeist in grofsen farblosen, geruchlosen Säulen, die sich im feuchten Zustande an der Luft röthen.

Verändert sich nicht bei 100°. Schmilzt bei starkem Erhitzen und sublimirt sich.

			Nicholson.
18 C	108	62,97	62,94
N	14	8,17	
14 H	14	8,17	8,34
Cl	35,5	20,69	20,67
$C^{18}NH^{13},HCl$	171,5	100,00	

Flusssaures Cumidin krystallisirt.

Salpetersaures Cumidin. — Löst man Cumidin in verdünnter Salpetersäure, so füllt sich beim Abkühlen die Flüssigkeit mit langen Nadeln, welche bei nicht zu concentrirter Säure ganz farblos sind. Wird bei 100° nicht verändert. Löst sich in Wasser und Weingeist.

			Nicholson.
18 C	108	54,54	54,52
2 N	28	14,15	
14 H	14	7,07	7,37
6 O	48	24,24	
$C^{18}NH^{13},HO,NO^5$	198	100,00	

Schwefelsaures *Kupferoxyd* gibt mit weingeistigem Cumidin schön grünen Niederschlag.

Sublimatlösung und *Cyanquecksilber* geben mit weingeistigem Cumidin weifse, krystallische Niederschläge, die durch kochendes Wasser zersetzt werden.

Mit *Dreifach-Chlorgold* gibt weingeistiges Cumidin violetten Niederschlag, der sich in mehr Weingeist mit violetter Farbe löst.

Chlorplatin-salzsaures Cumidin. — Man versetzt warmes wässriges salzsaures Cumidin mit überschüssigem Platinchlorid. Beim Erkalten schiefsen lange, gelbe Nadeln an, welche durch Waschen mit wenig kaltem Wasser rein erhalten werden.

Wird bei 100° dunkler, ohne sich weiter zu verändern, in starker Hitze entweicht salzsaures Cumidin und Platin bleibt. Wird durch kochendes Wasser zersetzt. Wird durch Weingeist in grofser Menge gelöst, die Lösung scheidet nach einiger Zeit dunkelrothe Oeltropfen ab, die nach dem Verdunsten des Weingeistes zu einer prächtig pomeranzengelben Krystallmasse erstarren.

			Nicholson.
18 C	108	31,65	31,33
N	14	4,12	
14 H	14	4,12	4,48
Pt	98,68	28,90	28,89
3 Cl	106,5	31,21	
$C^{18}NH^{13},HCl,PtCl^2$	341,18	100,00	

Hält 28,99 Proc. Platin. Church.

Mit *Zweifach-Chlorpalladium* bildet das salzsaure Cumidin ein Doppelsalz, dem Anschein nach dem Platinsalz entsprechend.

Essigsaures Cumidin krystallisirt leicht.

Oxalsaures Cumidin. — Cumidin bildet mit Oxalsäure krystallisirbares neutrales und saures Salz, die nicht zu trennen sind und bei der trocknen Destillation schwach krystallische Masse liefern. Diese

löst sich wenig in Weingeist und verhält sich wie Oxycumidid. NICHOLSON. — Cumidin löst sich sehr leicht in *Holzgeist*, *Weingeist*, *Aether* und *fetten Oelen*. NICHOLSON.

Parvolin.

$$C^{18}NH^{13} = C^{18}NH^{11},H^2.$$

C. GREVILLE WILLIAMS. *Chem. Soc.* 7, 97. — *J. pr. Chem.* 62, 467; *N. Ann. Chim. Phys.* 45, 493.

Vorkommen. In dem Schieferöl von Dorsetshire. (Vgl. VI, 511, 3.) Der beim Destilliren über 260° übergehende Theil der nach VI, 511, 3 erhaltenen Basen wird für sich aufgefangen.

			GR. WILLIAMS.
18 C	108	80,00	80,70
N	14	10,37	
13 H	13	9,63	8,79
$C^{18}NH^{13}$	135	100,00	

Isomer mit Cumidin. Mit Collidin homolog.

Sauerstoffstickstoffkern $C^{18}N^2H^6O^4$.

Säure aus Naphtylamin.

$$C^{18}N^2H^6O^8 = C^{18}N^2H^6O^4,O^4.$$

GANAHL u. CHIOZZA. *Ann. Pharm.* 99, 240; *J. pr. Chem.* 70, 125.

Bildung. Beim Einwirken von salpetriger Säure auf Naphtylamin oder salpetersaures Naphtylamin.

Darstellung. Man leitet Salpetersäuregas in mit Wasser befeuchtetes Naphtylamin (wo sich Stickgas entwickelt), bis die Masse gelblichbraun gefärbt ist, erhitzt zum Kochen, wartet die eintretende, lebhafte Gasentwicklung, die nach dem Erkalten noch mehrere Stunden fortdauert, ab, sammelt das nun entstandene braune Pulver auf dem Filter, wäscht es mit Wasser, löst in kochendem Weingeist und fügt Wasser zu, so lange pomeranzengelbe Flocken niederfallen, die wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt werden.

Eigenschaften. Röthlich braune Nadeln, aus mikroskopischen, durchsichtigen, gelben Blättchen bestehend. Färbt Haut und Gewebe gelb. Sublimirbar, ohne zu verpuffen.

			GANAHL.
18 C	108	52,4	52,80
2 N	28	13,6	12,50
6 H	6	2,9	3,26
8 O	64	31,0	31,44
$C^{18}N^2H^6O^8$	206	100,0	100,00

Bildet mit *Ammoniak* beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in gelblichen Blättchen anschiefsendes Salz, das sich leicht in kochendem Wasser löst. Das Ammoniaksalz wird gefällt durch Kali und Natron citrongelb, durch Baryt- und Bleisalze pomeranzengelb. Es wird

durch salpetersaures Silberoxyd pomeranzengelb gefällt, der Niederschlag enthält 33,33 Proc. Silber ($C^{18}N^2H^5AgO^8 = 34,50$ Ag).

Löst sich in *Aether*.

Nitrostickstoffkern $C^{18}NXH^{10}$.

Nitrocumidin.

$$C^{18}N^2H^{12}O^4 = C^{18}NXH^{10},H^2.$$

CAHOURS. *Compt. rend.* 24, 557. — 26, 315.

Nitrocumine.

Bildung und Darstellung Man behandelt in Weingeist gelöste Binitrocume mit Hydrothion-Ammoniak, wo bald vollständige Zersetzung erfolgt.

Eigenschaften. Gelbe Krystallschuppen, die unter 100° schmelzen, beim Erkalten zur strahligen Masse gestehen. Wirkt schwach, aber deutlich alkalisch auf gefärbtes Papier.

			CAHOURS.
18 C	108	60,00	59,79
2 N	28	15,56	15,71
12 H	12	6,67	6,63
4 O	32	17,77	17,87
$C^{18}N^2H^{12}O^4$	180	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Wird bei der *Destillation* theilweise zersetzt, doch geht das meiste unverändert über. 2. Wird durch *Brom* unter heftiger Einwirkung in ein nicht mehr basisches, krystallisches Product verwandelt. 3. Wird durch *Chlorbenzoyl* in der Kälte nicht verändert, beim Erwärmen auf 50—60° unter heftiger Einwirkung in ein krystallisches Product verwandelt, das nach dem Waschen mit saurem, alkalischem und reinem Wasser in kochendem Weingeist gelöst, in schneeweifsen Nadeln krystallisirt, und $C^{32}N^2H^{16}O^6 = C^{14}H^5O^2, C^{18}H^{11}N^2O^4$ ist, also dem Benzamid und Benzanilid entspricht. 4. Bildet mit *Chlorcumyl* und *Chlorcinnamyl* ähnliche Producte wie mit Chlorbenzoyl.

Verbindungen. Nitrocumidin löst sich nicht in *Wasser*. Es neutralisirt die Säuren völlig, auch die stärksten, und bildet gut krystallisirende Salze. Diese zersetzen sich im feuchten oder gelösten Zustande schnell an der Luft unter grünblauer Färbung.

Schwefelsaures Nitrocumidin. — Man löst Cumidin in erhitzter verdünnter Schwefelsäure und lässt langsam erkalten. Lange, stark glänzende Säulen. Lässt sich pulvern. Ist $C^{18}N^2H^{12}O^4,SO^3+2Aq$.

Salzsaures Nitrocumidin. — Die gesättigte Lösung liefert beim langsamen Erkalten weifse, seidenglänzende Nadeln, im lufttrocknen Zustande $= C^{18}N^2H^{12}O^4,HCl+2Aq$.

Oxalsaures Nitrocumidin. — Feine Nadeln.

Nitrocumidin löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Nitromesidin.

$$C^{18}N^{2}H^{12}O^{4} = C^{18}NXH^{10},H^{2}.$$

MAULE. *Ann. Pharm.* 71, 137; *Quart. J. Chem. Soc. Lond.* 2, 116.

Bildung und Darstellung. Die Lösung von Binitromesitylen in Weingeist wird beim Einleiten von Hydrothion dunkler und setzt viel Schwefel ab, von dem auf Zusatz von Salzsäure noch mehr niederfällt. Man filtrirt von diesem ab, fällt durch Ammoniak oder Kali, löst den reichlich entstehenden gelben Niederschlag wiederholt in Salzsäure und fällt wieder durch Alkali, wodurch noch kleine Mengen von Schwefel abgeschieden werden, und krystallisirt 2mal aus Weingeist um.

Eigenschaften. Glänzend goldgelbe, lange Nadeln. Schmilzt unter 100°, gesteht beim Erkalten zu strahlig vereinigten Nadeln. Verdampft bei 100° unzersetzt. Neutral. Schmeckt unangenehm bitter.

			MAULE.
18 C	108	60,00	60,01
2 N	28	15,55	16,31
12 H	12	6,67	6,74
4 O	32	17,78	16,94
$C^{18}N^{2}H^{12}O^{4}$	180	100,00	100,00

Isomer mit Nitrocumidin.

Zersetzungen. 1. Der *Dampf brennt* mit blauer Flamme. 2. *Brom* wirkt heftig ein, bildet dunkle ölige Substanz. 3. Gibt in weingeistiger Lösung mit *Chlor* behandelt, fleischrothe feste Masse, die sich in kochendem Aether löst, beim Erkalten niederfällt. 4. Die Lösung des Nitromesidins in überschüssiger *Salpetersäure* entwickelt beim Abdampfen salpetrigsaure Dämpfe und lässt rothe ölige Substanz.

Verbindungen. Löst sich wenig in *Wasser*. Das Nitromesidin ist eine schwache Basis. Es löst sich leicht in Säuren, mit ihnen krystallisirbare Salze bildend. Die meisten Salze verändern sich leicht, sie werden bis auf das phosphorsaure und Platindoppelsalz schon durch Wasser zerlegt. Sie lösen sich leicht in Weingeist, die Lösung röthet Lackmus.

Phosphorsaures Nitromesidin. — Man löst Nitromesidin in wässriger Phosphorsäure. (Bei zu grofsem Ueberschuss entsteht saures, wohl nur 1 Atom Basis enthaltendes Salz.)

Pomeranzengelbe Blätter.

			MAULE.
54 C	324	50,70	50,54
6 N	84	13,14	
39 H	39	6,10	6,35
20 O	160	25,06	
P	32	5,00	4,86
$3C^{18}N^{2}H^{12}O^{4},PO^{5}+3Aq.$	639	100,00	

Schwefelsaures Nitromesidin. — Wird durch Sättigen der verdünnten Säure mit der Basis erhalten, und scheidet sich beim Erkalten in weifsen seidenglänzenden Krystallen aus. Wird durch Wasser unter Abscheidung der Basis zerlegt.

Salzsaures Nitromesidin. — Farblose Nadeln, die sich beim Verdunsten und Stehen der in verdünnter Salzsäure gelösten Basis abscheiden.

			MAULE. Bei 100°.
18 C	108	49,89	49,52
2 N	28	12,93	
13 H	13	6,00	6,01
4 O	32	14,78	
Cl	35,5	16,40	16,32
$C^8N^2H^{12}O^4,HCl$	216,5	100,00	

Salpetersaures Nitromesidin wird durch Sättigen der Basis mit nicht überschüssiger Säure erhalten

Chlorplatin-salzsaures Nitromesidin. — Mit Salzsäure gesättigtes Nitromesidin warm mit Zweifach-Chlorplatin gemischt, gibt beim Erkalten gelbe Krystalle. Diese werden mit Wasser gewaschen und aus Weingeist krystallisirt.

			MAULE.
18 C	108	27,96	28,08
2 N	28	7,25	
13 H	13	3,36	3,52
4 O	32	8,30	
Pt	98,68	25,55	25,50
3 Cl	106,5	27,58	
$C^{18}N^2H^{12}O^4.HCl,PtCl^2$	386,18	100,00	

Löst sich sehr leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Gepaarte Verbindung, einen von 2 At. $C^{18}NH^{11}$ *abgeleiteten Kern enthaltend.*

Cyancumidin.

$$C^{40}N^4H^{26} = C^{36}Cy^2Ad^2H^{20},H^2.$$

A. W. HOFMANN (1848). *Ann. Pharm.* 66, 145.

Bildung. (VI, 701.)

Die weingeistige Lösung des Cumidins, mit Cyangas gesättigt, setzt schnell lange Nadeln ab, die durch Umkrystallisiren aus Weingeist leicht rein erhalten werden.

			HOFMANN.
40 C	240	74,53	74,33
4 N	56	17,40	
26 H	26	8,07	8,32
$C^{40}N^4H^{26}$	322	100,00	

HOFMANN nimmt die einfache Formel $C^{20}N^2H^{13}$ an, die nach V, 771 zu verdoppeln ist.

Bildet mit Salzsäure kaum in Wasser lösliches Salz.

Löst sich leichter in *Weingeist* als Cyananilin.

Stammkern $C^{18}H^{14}$.

Sauerstoffkern $C^{18}H^{10}O^4$.

Veratrumsäure.

$$C^{18}H^{10}O^8 = C^{18}H^{10}O^4,O^4.$$

C. Merck. (1839) *Ann. Pharm.* 29, 188.
A. Schrötter. *Ann. Pharm.* 29, 190.
M. Merck. *Compt. rend.* 47, 36.

Von C. Merck in den Sabadillsamen entdeckt.

Darstellung. Man erschöpft Sabadillsamen mit schwefelsäurehaltigem Weingeist, versetzt die filtrirte Tinctur mit Kalihydrat, filtrirt wieder, destillirt den Weingeist ab, sammelt das ausgeschiedene Veratrin und übersättigt die Mutterlauge mit Schwefelsäure, wo die Säure entweder nach einigen Stunden, oder doch nachdem die Flüssigkeit auf die Hälfte verdunstet und vom Gyps abfiltrirt ist, krystallisirt. Man wäscht die Säure mit kaltem Wasser, löst sie in kochendem Weingeist, digerirt mit kalkfreier Thierkohle, filtrirt und lässt krystallisiren. C. Merck.

Eigenschaften. Farblose Nadeln und 4seitige Säulen. Röthet feuchtes Lackmuspapier. Verliert beim Erhitzen Wasser, wird matt, schmilzt zur farblosen Flüssigkeit und verdampft ohne Zersetzung. Gibt beim Erhitzen im Glasrohr krystallisches Sublimat und Lackmus röthende Dämpfe. C. Merck.

			Schrötter.	M. Merck.
18 C	108	59,34	59,13	58,74
10 H	10	5,49	5,49	5,62
8 O	64	35,17	35,38	35,64
$C^{18}H^{10}O^8$	182	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Scheint durch concentrirte Salpetersäure nicht zerstört zu werden. C. Merck. Löst sich in einfach-gewässerter *Salpetersäure* und wird durch Wasser als Nitroveratrumsäure gefällt. M. Merck. 2. Scheint durch rauchendes *Vitriolöl* nicht zerstört zu werden. C. Merck. 3. Wird durch *Salpeterschwefelsäure* schön gelb gefärbt. C. Merck. 4. Wird durch *Brom* und *Chlor* heftig angegriffen, bildet unkrystallisirbare, schmierige Substitutionsproducte. M. Merck. 5. Scheint durch *Fünffach-Chlorphosphor* nicht verändert zu werden. M. Merck. 6. Zerfällt beim Destilliren mit *Baryt* in Veratrol und Kohlensäure. ($C^{18}H^{10}O^8 + 2BaO = C^{16}H^{10}O^4 + 2BaO,CO^2$.) M. Merck.

Löst sich schwer in kaltem *Wasser*, leichter in kochendem, sich beim Erkalten als weisses Krystallpulver ausscheidend.

Die Veratrumsäure verbindet sich mit Salzbasen. Das *Kali-* und *Natronsalz* sind krystallisirbar, nicht zerfliefslich und lösen sich in Wasser und Weingeist. Das Ammoniaksalz fällt *Bleizuckerlösung* weifs, der Niederschlag löst sich in Wasser und Weingeist. C. Merck.

Veratrumsaures Silberoxyd. — Durch Vermischen der Lösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten, weisser, voluminöser Niederschlag, der sich in Ammoniak, SCHRÖTTER, in Wasser und Weingeist, C. MERCK, löst, durch kochendes Wasser zersetzt wird. SCHRÖTTER.

			SCHRÖTTER.
18 C	108	37,36	36,78
9 H	9	3,11	3,19
Ag	108,1	37,39	37,17
8 O	64	22,14	22,86
$C^{18}H^9AgO^8$	289,1	100,00	100,00

Hält im Mittel 37,72 Proc. Ag. M. MERCK.

Veratrumsäure löst sich in *Weingeist*, besonders reichlich in kochendem. Sie löst sich nicht in *Aether*. C. MERCK.

Veratrum-Vinester.

$$C^{22}H^{14}O^8 = C^4H^5O,C^{18}H^9O^7.$$

WILL. *Ann. Pharm.* 37, 198.

Veratrumsäure-Aether.

Man sättigt die warme, mäfsig concentrirte Lösung von Veratrumsäure in starkem Weingeist mit Salzsäuregas (bei zu grofser Concentration scheidet sich beim Durchleiten des Gases unveränderte Säure aus), destillirt Salzsäure und Chlorvinafer ab und vermischt den Rückstand mit Wasser, wo sich der Ester als dickes Oel abscheidet, welches nach dem Waschen mit verdünntem kohlensauren Natron nach und nach erstarrt, dann im Vacuum über Vitriolöl getrocknet wird.

Eigenschaften. Feste, strahlig-krystallische, leicht zerreibliche Masse; aus Weingeist beim freiwilligen Verdunsten in sternförmig vereinigten, glänzenden Nadeln krystallisirend. Schmilzt beim Erwärmen unter Wasser bei 42°, erstarrt beim Erkalten Spec. Gew. 1,141 bei 18°. Fast geruchlos, schmeckt etwas bitterlich, schwach gewürzhaft.

			WILL.
22 C	132	62,86	62,85
14 H	14	6,66	6,62
8 O	64	30,48	30,53
$C^4H^5O,C^{18}H^9O^7$	210	100,00	100,00

Zersetzungen. Läfst sich nicht ohne theilweise Zersetzung verflüchtigen. Brennt beim Erhitzen an der Luft mit hellgelber Flamme. Liefert beim Erhitzen mit Kali Weingeistdämpfe.

Löst sich kaum in *Wasser*, leicht in *Weingeist*.

Sauerstoffnitrokern $C^{18}XH^9O^4$.

Nitroveratrumsäure.

$C^{18}NH^9O^{12}=C^{18}XH^9O^4,O^4$.

M. Merck. *Compt. rend.* 47, 36.

Bildung. VI, 709.

Eigenschaften. Krystallisirt aus Weingeist in kleinen gelben Blättchen.

			M. Merck.
18 C	108	47,57	47,30
N	14	6,16	6,78
9 H	9	3,96	4,53
12 O	96	42,31	41,39
$C^{18}XH^9O^8$	227	100,00	100,00

Wird beim Kochen mit concentrirter *Salpetersäure* in Binitroveratrumsäure verwandelt, die schwierig von der Nitroveratrumsäure trennbar ist.

Löst sich wenig in *Wasser*. Löst sich leicht in *Weingeist*.

Nachtrag.

Veratrol.

$C^{16}H^{10}O^4=C^{16}H^{10}O^2,O^2$.

M. Merck. *Compt. rend.* 47, 37.

Bildung. VI, 709.

Man erhitzt 1 Th. Veratrumsäure mit 3 Th. Baryt gelinde in einer Retorte, wo heftige Einwirkung stattfindet und Veratrol übergeht.

Eigenschaften. Farbloses Oel von angenehmem, gewürzhaften Geruch, das bei 15° fest wird und bei 202 bis 205° kocht. Spec. Gew. 1,086 bei 5°.

Zersetzungen. 1. Wird durch concentrirte *Salpetersäure* heftig angegriffen, zuerst in gelbe Blättchen von Nitroveratrol, dann bei längerer Einwirkung der Salpetersäure in Binitroveratrol verwandelt. 2. Wird durch *Brom* unter heftiger Einwirkung und Entwicklung von Hydrobrom in eine krystallische Masse verwandelt, aus der sich durch wiederholtes Umkrystallisiren Bibromveratrol ausscheiden lässt. Bei fortdauernder Einwirkung des Broms entstehen unkrystallisirbare bromreichere Substitutionsproducte. 3. *Chlor* wirkt wie Brom, bildet anfangs krystallisirbares Product, später eine schmierige Masse. 4. Wird durch *Fünffach-Chlorphosphor*, durch schwache *Säuren* und durch *Salzsäure* nicht verändert. 5. *Kalium* umgibt sich im Veratrol mit einer Gallerte, ohne dafs Wasserstoffgasentwicklung bemerkbar wäre. 6. Wird durch *Alkalien* nicht verändert, auch nicht durch *zweifach-schwefligsaures Natron* und durch *salpetersaures Silberoxyd*.

Binitroveratrol.

$C^{16}N^{2}H^{8}O^{12}=C^{16}X^{2}H^{8}O^{4}$.

M. Merck. *Compt. rend.* 47, 38.

Bildung. VI, 711.

Schöne, lange, gelbe Nadeln.

			M. Merck.
16 C	96	42,10	41,22 bis 42,31
2 N	28	12,28	11,69
8 H	8	3,51	3,46 bis 4,02
12 O	96	42,11	
$C^{18}X^{2}H^{8}O^{4}$	228	100,00	

Bibromveratrol.

$C^{16}Br^{2}H^{8}O^{4}$.

M. Merck. *Compt. rend.* 47, 38.

Bildung. VI, 711.

Krystallisirt aus Weingeist in schönen Säulen, die bei 92° schmelzen und sich in höherer Temperatur ohne Zersetzung verflüchtigen. Diese halten 54,17 Proc. Br. (Rechn. 54,05 Proc.)

Löst sich nicht in *Wasser*. Löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Sauerstoffamidkern $C^{18}AdH^{7}O^{6}$.

Tyrosin.

$C^{18}NH^{11}O^{6} = C^{18}AdH^{7}O^{6},H^{2}$.

Liebig (1846). *Ann. Pharm.* 57, 127; — 62, 269.
Warren de la Rue. *Phil. Mag. J.* 29, 145. — *Ann. Pharm.* 64, 35; *Mem. Chem. Soc.* 3, 478.
Bopp. *Ann. Pharm.* 69, 20.
Hinterberger. *Ann. Pharm.* 71, 72.
Strecker. *Ann. Pharm.* 73, 70.
Piria. *Ann. Pharm.* 82, 251.
Alex. Müller. *J. pr. Chem.* 57, 162.
Leyer u. Köller. *Ann. Pharm.* 83, 332.
Wittstein. *Vierteljahrsschrift f. pr. Pharmacie* 3, 348, 485; *Lieb. Kopp.* 54, 656.
Frerichs u. Städeler. *Müllers Archiv für Anatomie und Physiologie* 1854, 382; *Chem. Centralbl.* 54, 861; *Lieb. Kopp.* 54, 675. — *Verhandl. der naturforsch. Gesellsch. in Zürich* IV. Juli 1855; *Lieb. Kopp.* 55, 729; — *Müllers Archiv* 1856, 37; *Lieb. Kopp.* 56, 702.
R. Hoffmann. *Ann. Pharm.* 87, 123.
Gorup-Besanez. *Ann. Pharm.* 98, 13.
Scherer. *J. pr. Chem.* 70, 406.
C. Wicke. *Ann. Pharm.* 101, 314; *J. pr. Chem.* 71, 187.

Von τυρός, *Käs*.

Vorkommen. In der Cochenille, de la Rue. Im Pankreas von Menschen und Thieren. Frerichs u. Städeler. Gorup-Besanez fand nur 1mal Tyrosin im Pankreas des Ochsen. In der Leber des Menschen, Scherer (*Virchow's Arch.* 10, 228; *Lieb. Kopp.* 1856, 708); nicht in gesunder, aber in krankhafter Leber bei Variola und Typhus, bei acuter Atrophie (hier auch im Harn), bei

letzterer Krankheit unter dem Detritus der zerfallenen Leberzellen und in der Leber einer wegen Verstopfung des *Ductus chaledochus* unter komatösen Erscheinungen verstorbenen Frau krystallisch ausgeschieden. FRERICHS u. STÄDELER. — Im amerikanischen *Ratanhia-Extract* findet sich ein Körper von den Reactionen und dem Stickstoffgehalt des Tyrosins. WITTSTEIN.

Bildung. Durch Zersetzen von Kässtoff mit Kalihydrat, LIEBIG, und von Fibrin oder Albumin mit Kalihydrat, Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, BOPP Beim Schmelzen von Ochsenhorn, HINTERBERGER, von Vogelfedern, Haaren, Igelstacheln, Globulin oder Hämatin, LEYER u. KÖLLER, mit Kalihydrat oder beim Behandeln dieser Stoffe mit Schwefelsäure. — Entsteht bei der Fäulniss der Hefe. Hefe, in offenen oder verschlossenen Gefäfsen 2 bis 3 Monate aufbewahrt, war in stinkende Fäulniss übergegangen, zur braunen Masse zerflossen, aus der sich bei Oberhefe viel kreideartige Tyrosinkügelchen abgesetzt hatten. Gefaulte Unterhefe setzte beim Verdünnen mit Wasser wenig Tyrosin ab, aber nach dem Filtriren wurden reichlich Krystalle erhalten. ALEX. MÜLLER.

Darstellung. Aus Kässtoff. Man schmelzt gut ausgepressten, von anhängender Butter möglichst befreiten Käs, aus frischer oder geronnener Milch dargestellt, mit seinem gleichen Gewicht Kalihydrat (oder Kalilauge, die beim Erkalten krystallisiren würde), bis sich neben Ammoniak Wasserstoff aus der schmelzenden Masse entwickelt, löst die Masse in heifsem Wasser, übersättigt schwach mit Essigsäure und lässt die filtrirte Lösung erkalten, wo sich Nadeln von Tyrosin abscheiden, durch wiederholtes Auflösen in kohlensaures Kali haltendem Wasser und Fällen mit Essigsäure zu reinigen. LIEBIG. Um das so, oder nach Darstellung 5 des Leucins (V, 821) Erhaltene vom Leucin zu befreien, wird es aus heifsem Wasser umkrystallisirt, dann mit kaltem Wasser gewaschen. So enthält es noch etwas braunrothe Materie, daher man die Lösung in Salzsäure mit Thierkohle behandelt, mit einer der Salzsäure entsprechenden Menge essigsauren Kalis zersetzt und rasch (heifs? GM.) filtrirt, wo das Filtrat sich mit verfilzten Nadeln füllt. Zwar bleibt in der Essigsäure etwas Tyrosin gelöst, doch wird dadurch das übrige Tyrosin von Aschentheilen befreit, die dem aus neutralen Flüssigkeiten krystallisirten Tyrosin hartnäckig anhängen. Die Nadeln werden mit kaltem Wasser gewaschen, dann nochmals umkrystallisirt. BOPP.

Aus Horn. 1. Man kocht 1 Th. Hornspäne mit 4 Th. Vitriolöl und 12 Th. Wasser im Kolben 36 Stunden unter Ersatz des Verdunsteten, übersättigt mit Kalkmilch, kocht den Brei 24 Stunden im eisernen Topfe, bringt den Inhalt auf einmal auf einen grofsen Spitzbeutel von Leinen, lässt ablaufen und presst aus. Die zum Kochen erhitzte trübe Flüssigkeit versetzt man so lange mit Schwefelsäure, bis sie Lackmus röthet, filtrirt, fällt mit einem Gemisch von Bleizucker und wenig Bleiessig, bis alle überschüssig angewandte Schwefelsäure an Blei gebunden ist, kocht, filtrirt, leitet Schwefelwasserstoff hindurch, erhitzt mit dem gefällten Schwefelblei, filtrirt und verdunstet das wenig gefärbte Filtrat zum Krystallisiren. Die Mutterlauge wird von den erzeugten Krystallen abgegossen und so oft weiter verdunstet, als sie noch Krystalle liefert. Sämmtliche Krystalle presst man zwischen Papier, wäscht sie mit Weingeist von 86 Proc., dann mit wenig Wasser, kocht mit Wasser und ganz wenig Kalilauge

und kohlensaurem Kali, filtrirt vom kohlensauren Kalk ab, versetzt das Filtrat mit Essigsäure bis zur sauren Reaction, erkältet zum Krystallisiren und krystallisirt aus kochendem Wasser mit Hülfe von Thierkohle um, bis alle anorganische Substanz entfernt ist. 1 Pfd. Horn liefert 5 Gramm Tyrosin. HINTERBERGER.

2. Man trägt in ein bis nahe zum Kochen erhitztes Gemenge von 3 Litern Wasser und 1300 Gramm Vitriolöl nach und nach 500 Gramm Hornspäne, lässt 48 Stunden kochen, verdünnt mit Wasser und neutralisirt mit Kalkhydrat. Das Filtrat kocht man, um eine schwefelhaltige Substanz und Farbstoff zu entfernen 1—2 Stunden mit Kalkmilch, filtrirt, dampft bei einer dem Siedepunct nahen Temperatur ab und leitet dabei fortwährend zur (schwierig erfolgenden) Fällung des Kalks Kohlensäure ein, bis noch $2^1/_2$—3 Liter Flüssigkeit übrig sind und filtrirt, worauf aus der bis zum nächsten Tage hingestellten Flüssigkeit das Tyrosin herauskrystallisirt, von dem die Mutterlauge beim weiteren Eindampfen noch mehr, aber mit etwas Leucin gemengt, liefert. Sollte die Flüssigkeit so kein Tyrosin ausscheiden, so erhitzt man wieder und leitet nochmals Kohlensäure ein, so lange sich noch kohlensaurer Kalk ausscheidet. PIRIA. Hierbei wendet C. WICKE weniger (wieviel?) Vitriolöl an, kocht nur 24 Stunden, entfernt den Kalk aus der von der freien Schwefelsäure befreiten und eingeengten Flüssigkeit mit Oxalsäure, dann die freie Schwefelsäure durch Digeriren mit etwas Bleioxyd und endlich aus dem Filtrat das Blei durch Hydrothion, wobei das entstehende Schwefelblei zugleich als Entfärbungsmittel dient.

Aus Cochenille. Man fällt Cochenilldecoct mit Bleizucker oder basisch salpetersaurem Bleioxyd, filtrirt vom karminsauren Bleioxyd ab, leitet Hydrothion ein, filtrirt und verdunstet zum Syrup, wo sich eine kreideartige Substanz abscheidet. Diese wird mit kaltem Wasser gewaschen, einige Male aus kochendem Wasser, zuletzt mit Hülfe von Thierkohle umkrystallisirt. Die angeschossenen, seidenglänzenden Krystalle schrumpfen auf dem Filter zur seidenglänzenden, papierartigen Masse zusammen. 300 Th. Cochenille liefern 1 Th. Tyrosin. DE LA RUE.

Eigenschaften. Schneeweifse, seidenglänzende (perlglänzende, BOPP) Nadeln, LIEBIG, oder zusammenhängende, seidenglänzende (nach dem Trocknen papierähnliche, DE LA RUE), aus feinen, sternförmig-gruppirten Nadeln zusammengesetzte Masse. HINTERBERGER. Feine, zierliche Doppelbüschel. SCHERER. Sehr voluminös. BOPP.

			DE LA RUE.	HINTERBERGER.
18 C	108	59,66	59,41	59,36
N	14	7,73	7,66	7,88
11 H	11	6,07	6,29	6,24
6 O	48	26,54	26,64	26,52
$C^{18}NH^{11}O^{6}$	181	100,00	100,00	100,00

	LEYSER u. KÖLLER.	MÜLLER.
18 C	59,14	59,54
N		7,95
11 H	6,12	6,58
6 O		25,93
$C^{18}NH^{11}O^{6}$		100,00

Gehört nach Städeler in die Salenreihe, und ist vielleicht $C^4H^5NO^4 + C^{14}H^8O^4 - 2HO$, also Leimsüfs-Saligenin. Frerichs u. Städeler.

Müller untersuchte Tyrosin, das noch 1,99 Proc. Asche hinterliefs, die bei der Berechnung in Abzug gebracht sind.

Zersetzungen. 1. Wird beim *Erhitzen*, brenzlich thierischen Geruch entwickelnd, zersetzt. Bopp. 2. *Verbrennt* auf Platinblech ohne Rückstand, mit Geruch nach verbrannten Haaren. Hinterberger. 3. Bildet mit *Vitriolöl* Tyrosinschwefelsäure, deren neutrale Salze Anderthalb-Chloreisen violett färben. Bringt man Tyrosin auf ein Uhrglas, fügt 1 bis 2 Tropfen Vitriolöl hinzu, läfst eine halbe Stunde bedeckt stehen, verdünnt mit Wasser, sättigt die Säure durch Kochen mit kohlensaurem Kalk und filtrirt, so gibt das Filtrat, mit einigen Tropfen einer säurefreien Eisenchloridlösung versetzt, reiche violette Färbung, der durch salicylige Säure hervorgebrachten ähnlich. Piria. Färbt sich beim Uebergiefsen mit Vitriolöl vorübergehend roth, erwärmt man einige Zeit auf 200°, verdünnt mit Wasser und sättigt mit Baryt, so liefert das Filtrat beim Verdunsten ein amorphes, in kaltem Wasser leicht lösliches und ein krystallisches, schwer in kaltem Wasser lösliches tyrosinschwefelsaures Salz. Frerichs u. Städeler. 4. Löst sich in *Bromwasser*, dieses entfärbend; beim Verdunsten bleibt brauner krystallischer Rückstand; die Lösung bräunt sich beim Destilliren, liefert milchiges, entfernt nach Bittermandelöl riechendes Destillat. C. Wicke. 5. Wird durch feuchtes *Chlor* in nicht krystallisirbares, in absolutem Weingeist leicht lösliches Harz verwandelt. Wicke. 6. Löst sich in Wasser vertheilt beim Einleiten von *salpetriger Säure* unter Gasentwicklung, die blafsgelbe Lösung, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und von überschüssigem Baryt befreit, setzt beim Verdunsten rothgelbes Salz ab, das nach dem Trocknen über Vitriolöl bei 100° noch 7,1 Proc. Aq. verliert, dann 57,8 Proc. Ba. hält. Wicke. 7) Löst sich in *Salpetersäure* unter Gasentwicklung, die Lösung läfst beim Verdunsten Krystalle einer eigenthümlichen Säure, de la Rue, Oxalsäure, Strecker. Erhitzt sich die salpetersaure Lösung, so entsteht heftige Einwirkung, häufig Ausscheidung von Kohle und Zerstörung der Säure. de la Rue. Gewöhnliche Salpetersäure löst Tyrosin rasch mit gelber Farbe und nach einigen Augenblicken erfolgender Entwicklung rother Dämpfe, dann scheidet sich salpetersaures Nitrotyrosin als gelbes Krystallpulver aus. Kochende Salpetersäure bildet nur Oxalsäure. Strecker. Löst sich mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. auf dem Platinblech verdampft mit lebhaft pomeranzengelber Farbe, beim Verdunsten bleibt glänzender, durchsichtiger, tiefgelber Rückstand, der mit Natronlauge befeuchtet tief rothgelb, dann damit verdunstet schwarzbraun wird. Scherer. 8. Gibt beim Vermischen mit *Salzsäure* und *chlorsaurem Kali* rothe, dann unter Gasentwicklung gelbwerdende Lösung, aus der sich ein nach Chlorchinon riechender, in Wasser unlöslicher Körper abscheidet. Städeler. 9. Wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und *Bleisuperoxyd* langsam unter Kohlesäureentwicklung zersetzt, die mit kohlensaurem Baryt von der Schwefelsäure befreite und filtrirte Flüssigkeit gibt nach dem Einengen

mit absolutem Weingeist versetzt dunklen, amorphen Niederschlag und nach dessen Abfiltriren verdunstet, wenig mikroscopische, rechtwinklich prismatische Krystalle. WICKE. 10. Wird durch (nicht zu saures) *salpetersaures Quecksilberoxyd* beim Kochen in rothen Flocken gefällt, während sich die übergehende klare Flüssigkeit dunkel rosenroth färbt, dann beim Stehen unter nochmaligem Absatz rother Flocken farblos wird. Kochende Salpetersäure löst den Niederschlag und entfärbt die Lösung, Neutralisiren stellt die Farbe nicht wieder her. So läfst sich Tyrosin in der weniger als $^1/_{930}$ enthaltenden Lösung erkennen. HOFFMANN.

Verbindungen. Löst sich sehr schwer in Wasser, LIEBIG, wenig in kaltem, reichlich in kochendem *Wasser*, DE LA RUE, HINTERBERGER.

Tyrosin verbindet sich mit Säuren. LIEBIG. Es löst sich leicht in Salzsäure, DE LA RUE, und in verdünnter Schwefelsäure, BOPP, in Mineralsäuren, HINTERBERGER, die Lösungen lassen sich bei 100° ohne Zersetzung abdampfen, BOPP, die Lösung in Salzsäure (in flüchtigen Säuren, STRECKER) läfst dabei (säurefreies) Tyrosin in gröfseren Krystallen zurück. DE LA RUE.

Salzsaures Tyrosin. 1. Bei 100° getrocknetes Tyrosin nimmt trocknes Hydrochlor, 16,78 Proc. seines Gewicht betragend, beim Ueberleiten auf. 2. Die mäfsig concentrirte Lösung des Tyrosins in Salzsäure erstarrt mit überschüssiger rauchender Salzsäure vermischt zum aus Nadeln bestehenden Krystallbrei. 3. Die in der Wärme gesättigte Lösung des Tyrosins in concentrirter Salzsäure scheidet beim Erkalten salzsaures Tyrosin ab, das auch durch Verdunsten der Lösung an der Luft oder über Vitriolöl in gut ausgebildeten, harten Krystallen erhalten wird. WICKE.

			WICKE. Mittel.
$C^{18}NH^{11}O^6$	181	83,24	
HCl	36,5	16,76	16,74
$C^{18}NH^{11}O^6,HCl$	217,5	100,00	

Tyrosin löst sich in Ammoniak und bleibt beim Verdunsten in gröfseren Krystallen zurück, DE LA RUE, HINTERBERGER, in Kugeln, die aus rein weifsen Nadeln bestehen und deren Umkreis zackig erscheint, indem kleine Krystalle über die Kugeln hervorragen. SCHERER.

Es löst sich leicht in Alkalien, LIEBIG, durch Säuren fällbar. DE LA RUE.

Es löst sich leicht in den alkalischen Erden, mit ihnen Verbindungen eingehend. Die durch Erwärmen von überschüssigem Tyrosin mit Barytwasser oder Kalkmilch erhaltenen und rasch verdunsteten Lösungen krystallisiren. (Die Kalkverbindung enthielt einmal 10,11 Proc. Ca (Rechnung $C^{18}NH^{10}O^6Ca = 10,0$ Proc.), aber von verschiedenen Darstellungen herrührend hatte sie und die Barytverbindung veränderliche Zusammensetzung). Wasser scheint diese Verbindungen zu zerlegen. WICKE.

Tyrosin löst sich nicht, LIEBIG, kaum, BOPP, in absolutem *Weingeist*, mehr bei Gegenwart von Säuren oder Basen. STRECKER.

Es löst sich nicht in *Aether*. HINTERBERGER.

Tyrosinschwefelsäure.

FRERICHS u. STÄDELER. MÜLLER's *Archiv für Anat. u. Physiologie* 1854, 387. *Chem. Centr.* 1854, 861; *Lieb. Kopp* 1854, 675.

Die nach VI, 715 durch Einwirkung von Vitriolöl auf Tyrosin erhaltene Lösung von tyrosinschwefelsaurem Baryt erstarrt beim Erkalten gallertartig und zerfällt beim Behandeln mit Weingeist in ein krystallisirbares und in ein amorphes Salz.

a. *Krystallisches Salz.* $C^{18}H^9NO^5,BaO,SO^2+BaOSO^3,+2Aq$. FRERICHS u. STÄDELER. Verliert bei 100° 2 At. Wasser. Bräunt sich beim Erhitzen, verkohlt, entwickelt Geruch nach Hydrothion und Ammoniak. Löst sich in selbst heifsem Wasser schwierig. Löst sich leicht in Mineralsäuren, in Vitriolöl ohne Hydrothionentwicklung. Wird durch Anderthalb-Chloreisen in wässriger Lösung violett gefärbt. Löst sich leicht in Essigsäure, die Lösung scheidet bald harte krystallische Körner ab.

b. *Amorphes Salz.* $C^{18}H^3NO^2,BaO,S^2O^2,BaOSO^3$. FRERICHS u. STÄDELER. Scheidet sich beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung gallertartig ab. Verliert beim Erhitzen auf 100° 2 At. Wasser, entwickelt weiter erhitzt Hydrothion, Ammoniak und etwas Schwefel. Löst sich in Vitriolöl, Hydrothion entwickelnd. Löst sich in Essigsäure, beim Verdunsten bleibt Rückstand, aus dem Wasser oder Weingeist essigsauren Baryt auszieht und kleine Tafeln und Säulen hinterläfst.

Löst sich leicht in kaltem Wasser. Löst sich in Salpetersäure.

Sauerstoffnitroamidkern $C^{18}AdXH^6O^6$.

Nitrotyrosin.

$$C^{18}N^2H^{10}O^{10}=C^{18}AdXH^6O^6,H^2.$$

STRECKER. *Ann. Pharm.* 73, 70.

Bildung des salpetersauren VI, 715.

Darstellung. Man zersetzt in Wasser vertheiltes Nitrotyrosin-Silberoxyd durch Hydrothion und dampft das Filtrat ab.

Hellgelbe Krystalle, aus mikroscopischen, sternförmig gruppirten Nadeln bestehend. Verpufft beim Erhitzen. Gibt mit Eisenvitriol und Schwefelsäure keine Salpetersäure-Reaction.

Schwefelsaures Nitrotyrosin. Salpetersaures Nitrotyrosin entwickelt mit Schwefelsäure Salpetersäure und läfst beim Abdampfen Krystalle von schwefelsaurem Nitrotyrosin.

Salzsaures Nitrotyrosin. Gelbe Nadeln, die durch Zersetzen des Nitrotyrosin-Silberoxyds mit Salzsäure erhalten werden.

Salpetersaures Nitrotyrosin. Man vertheilt Tyrosin in Wasser, tröpfelt Salpetersäure hinzu, bis die entstehende Lösung sich gelb gefärbt hat, wobei keine Gasentwicklung stattfindet, und stellt ruhig hin. Nach mehreren Stunden, schneller beim Reiben des Glases mit einem Glasstab, setzt sich salpetersaures Nitrotyrosin fast vollständig als gelbes Krystallpulver ab, das durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt wird.

Braune, fast bronzeartige Schuppen, die hellgelbes Pulver liefern. Verliert nach dem Trocknen über Vitriolöl bei 100° nichts, bei 125° in 8 Stunden 0,5 Proc. an Gewicht. Schmeckt bitter, röthet in Lösungen Lackmus.

			Strecker. Mittel.
18 C	108	37,37	37,55
3 N	42	14,53	14,37
11 H	11	3,81	4,05
16 O	128	44,29	44,03
$C^{18}NXH^{10}O^6,HO,NO^5$	289	100,00	100,00

Salpetersaures Nitrotyrosin löst sich in Barytwasser mit rothbrauner Farbe, durch Kohlensäure lässt sich nicht aller Baryt ausscheiden. Beim Kochen mit kohlensaurem Baryt erhält man gelbe Lösung, die beim Abdampfen zweierlei Krystalle lässt (wohl salpetersauren Baryt und Nitrotyrosin-Baryt Gm.). Weingeist gibt mit der Lösung rothen Niederschlag. Löst sich wenig in kaltem Wasser, leichter in kochendem. Löst sich in Ammoniak oder Kali mit intensiv rother Farbe. Die Lösung in Wasser gibt mit Eisenvitriol und Schwefelsäure die Salpetersäurereaction.

Die Lösung des Nitrotyrosins in Ammoniak fällt Bleizucker pomeranzengelb, essigsaures Kupferoxyd grüngelb, salpetersaures Quecksilberoxydul grünweifs, Sublimat hellgelb.

Nitrotyrosin-Silberoxyd. Das salpetersaure Nitrotyrosin in verdünntem Ammoniak gelöst gibt mit salpetersaurem Silberoxyd in der Kälte einen gelben, amorphen Niederschlag, der beim Kochen hochroth und bei überschüssigem Ammoniak schmutzig braun wird. Verpufft schwach beim Erhitzen. Löst sich in Salpetersäure und in Ammoniak.

Gelbe Verbindung über Vitriolöl getrocknet.			Strecker. Mittel.
36 C	216	27,94	28,25
4 N	56	7,25	
17 H	17	2,20	2,34
3 Ag	324	41,92	41,56
20 O	160	20,69	
$C^{36}N^4H^{17}O^{17},3AgO$	773	100,00	

$C^{18}NXH^9AgO^6+C^{18}NXH^8Ag^2O^6$ Gm.

Nitrotyrosin löst sich wenig in kaltem, mehr in heifsem *Weingeist*, doch weniger als in *Wasser*.

Stickstoffkern $C^{18}N^4H^{10}$.

Hydrocyanaldin.

$C^{18}N^4H^{12}=C^{18}N^4H^{10},H^2$.

A. Strecker. *Ann. Pharm.* 91, 349; *J. pr. Ch.* 62, 441.

Mischt man in Wasser gelöstes Aldehyd-Ammoniak mit Blausäure und verdünnter Salzsäure, so dafs das Gemenge deutlich sauer reagirt

und läfst in verschlossenen Gefäfsen stehen, so scheiden sich nach einiger Zeit, besonders leicht im Sonnenlicht, farblose Nadeln aus, welche die Flüssigkeit erfüllen und nach dem Waschen mit wenig kaltem Wasser rein und salzsäurefrei sind. Scheidet sich aus der kochend gesättigten wässrigen Lösung beim Erkalten in farblosen Schuppen, krystallisirt aus verdünnter Lösung langsam in Nadeln. Schmilzt und sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt. Geschmacklos. Neutral.

			STRECKER.
18 C	108	61,4	61,15
4 N	56	31,8	32,00
12 H	12	6,8	6,85
$C^{18}N^4H^{12}$	176	100,00	100,00

$3(C^4H^4O^2,NH^3)+3C^2NH+2HCl = C^{18}N^4H^{12}+6HO+2NH^4Cl$. STRECKER.

Zersetzt sich beim raschen Erhitzen, schwärzt sich und entwickelt blausäureähnlichen Geruch. Wässriges Hydrocyanaldin wird nicht durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, auch nicht auf Zusatz von Salpetersäure, aber damit zum Kochen erhitzt, scheidet es Cyansilber aus und entwickelt Aldehyd-Geruch. Wird nicht durch kaltes, aber durch kochendes Kali zersetzt unter Ammoniakentwicklung und Ausscheidung von Aldehydharz.

Hydrocyanaldin löst sich reichlich in kochendem *Wasser* und scheidet sich beim Erkalten gröfstentheils aus. Es löst sich leicht in *Weingeist*, wenig in *Aether*.

Stammkern $C^{18}H^{16}$.

Campholene.

$C^{18}H^{16}$.

DELALANDE. *N. Ann. Ch. Phys.* 1, 125; *J. pr. Ch.* 23, 391; *Ann. Pharm.* 38, 340.

Man destillirt Camphersäure mit wasserfreier Phosphorsäure und rectificirt das Destillat.

Oel, das stetig bei 135° siedet. Dampfdichte = 4,353.

			DELALANDE.
18 C	108	87,09	87,25
16 H	16	12,91	12,80
$C^{18}H^{16}$	124	100,00	100,05

	Maafs.	Dichte.
C-Dampf	18	7,4880
H-Gas	12	0,8316
Campholene-Dampf	2	8,3196
	1	4,1598

Sauerstoffkern $C^{18}H^{10}O^{6}$.

Apoglucinsäure.

$$C^{18}H^{10}O^{10} = C^{18}H^{10}O^{6}, O^{4}.$$

MULDER. *J. pr. Ch.* 21, 230.

Bildung. Entsteht aus der Glucinsäure beim Kochen ihrer wässrigen Lösung an der Luft oder mit verdünnten Säuren; beim Abdampfen des glucinsauren Kalks an der Luft.

Darstellung. Vergl. Glucinsäure (VI, 595,3.). Die durch Weingeist gefällten bräunlichen Flocken sammeln sich auf dem Filter zu einer bräunlichen Gallerte, die beim Trocknen dunkler wird. Dieses ist apoglucinsaurer Kalk, den man, um etwas beigemengten Gyps zu entfernen, in wenig Wasser löst, vom Gyps abfiltrirt und entweder abdampft oder auch durch Weingeist fällt. Um die Säure zu erhalten wird die Lösung des Kalksalzes mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag durch Hydrothion zersetzt und das Filtrat zur Trockne abgedampft.

Eigenschaften Schön braune, meist krystallische Substanz. Luftbeständig. Hält nach MULDER bei 120° wahrscheinlich noch 1 Atom Wasser zurück.

			MULDER. Bei 120°.
18 C	108	54,54	53,36
10 H	10	5,05	5,42
10 O	80	40,41	41,22
$C^{18}H^{10}O^{10}$	198	100,00	100,00

Ist nach MULDER $C^{18}H^{11}O^{10}$, nach GERHARDT vielleicht identisch mit Assamar $C^{24}H^{13}O^{13}$. *Traité* 2, 565. Obige Formel wurde von VÖLCKEL (*Ann. Pharm.* 85, 86) vorgeschlagen

Zersetzungen. 1. Bläht sich bei der trocknen *Destillation* nicht auf, entwickelt den Geruch nach verbranntem Papier und gibt saures Destillat, das frei von Ammoniak ist.

2 Wird durch concentrirte *Salpetersäure* entfärbt und unter starker Salpetergasentwicklung zersetzt; die Lösung enthält Kleesäure.

3. Löst sich im kaltem *Vitriolöl* mit blutrother Farbe.

4. *Chlor* durch apoglucinsauren Kalk geleitet erzeugt Ameisensäure, entfärbt die Lösung und fällt ein rothes Pulver, dem an Farbe gleich, welches die Huminsäure gibt.

Die Apoglucinsäure löst sich leicht in *Wasser* und ist nicht durch Weingeist fällbar. Sie löst sich in verdünnter Schwefelsäure und in concentrirter Salzsäure unzersetzt.

Löst sich in Ammoniak, Kali, Natron, Baryt und Kalkwasser mit dunkelrother Farbe.

Apoglucinsaurer Kalk. — Braune, amorphe Masse. Lässt sich pulvern, wird an der Luft nicht feucht. Die wässrige Lösung lässt sich durch Beinschwarz völlig entfärben, und wird dann nicht mehr durch Bleiessig gefällt, weil die Kohle alles Kalksalz aufgenommen hat. Löst sich nicht in Weingeist.

			Mulder. Bei 130° getrocknet.
18 C	108	49,77	49,19
9 H	9	4,14	4,74
9 O	72	33,18	33,02
CaO	28	12,91	13,05
$C^{18}CaH^9O^{10}$	217	100,00	100,00

Apoglucinsaures Bleioxyd. — Die apoglucinsauren Alkalien fällen Bleisalze braun, gallertartig. Der Niederschlag löst sich beim Auswaschen etwas.

			Mulder. Bei 130° getrocknet.
18 C	108	35,94	36,27
9 H	9	2,99	3,09
9 O	72	23,93	21,98
PbO	111,8	37,14	38,66
$C^{18}PbH^9O^{10}$	300,8	100,00	100,00

Die freie Apoglucinsäure und ihr Alkalisalz fällen *essigsaures Kupferoxyd* braun.

Apoglucinsaures Silberoxyd. — Apoglucinsaure Alkalien fällen Silbersalze braun, gallertartig. Der Niederschlag löst sich beim Auswaschen allmählig. Dunkle, metallglänzende Masse.

			Mulder.
$C^{18}H^9O^9$	189	61,95	60,7
AgO	116,1	38,05	39,3
$C^{18}AgH^9O^{10}$	305,1	100,00	100,0

Apoglucinsäure löst sich wenig in *Weingeist*, nicht in *Aether*. Mulder.

Stammkern $C^{18}H^{18}$.

Gone.

$C^{18}H^{18}$.

E. Fremy. (1837) *Ann. Ch. Phys.* 65, 143.

Elaène. Nonylène.

Bildung und Darstellung. Man entfernt aus dem nach V, 810 durch trockne Destillation der Hydroleinsäure oder Metaoleinsäure erhaltenen Gemisch das flüchtigere Prone durch längeres Erhitzen auf 100°, destillirt dann einige Male über Kali, um brenzliches Oel zu entfernen. Mufs auf Glasplatten völlig, ohne Rückstand zu lassen, freiwillig verdunsten.

Farbloses, auf Wasser schwimmendes Oel, bei 110° siedend, von 4,488 (anderer Versuch mit sehr gut gereinigtem 4,071) Dampfdichte und durchdringendem, vom Prone etwas verschiedenen Geruch.

			Fremy.
18 C	108	85,71	84,26
18 H	18	14,29	14,64
$C^{18}H^{18}$	126	100,00	98,90

	Maafs.	Dampfdichte.
C-Dampf	18	6,6506
H-Gas	18	1,1088
Gone-Dampf	2	7,7594
	1	3,8797

Brennt mit weifser Flamme. Scheint durch *Vitriolöl* nicht zersetzt zu werden. Wird durch *Chlor* in Chlorgone verwandelt.

Löst sich nicht in *Wasser*.

Löst sich weniger reichlich in *Weingeist* als Prone und in *Aether*.

Naphten.

$C^{18}H^{18}$.

Laurent. (1837) *Ann. Ch. Phys.* 64, 321; *Ann. Pharm.* 25, 283; *J. pr. Ch.* 11, 418.

Man reinigt das nach VI, 350 durch Behandeln des brenzlichen Oels aus Schiefer mit concentrirter Salpetersäure erhaltene farblose Oel, dessen Siedepunkt zwischen 120 und 122° liegt, wiederholt mit Vitriolöl und Kali.

Wasserhell, sehr flüssig. Spec. Gew. 0,753 bei 12°. Riecht sehr scharf.

			Laurent.
18 C	108	85,71	86,2
18 H	18	14,29	13,6
$C^{18}H^{18}$	126	100,00	99,8

Gibt mit Chlor in der Sonne Hydrochlor, dann einzelne kleine, chlorhaltende Krystalle. Wird durch Salzsäure, Vitriolöl und Salpetersäure nicht verändert.

Zweifach-Chlorgone.

$C^{18}H^{18}Cl^2 = C^{18}H^{18},Cl^2$.

Fremy. *Ann. Ch. Phys.* 65, 145.

Chlorure d'elaène. Chlorure de nonylène.

Leitet man einen Strom Chlorgas durch das in einer Retorte befindliche Gone, so wird es unter Entwicklung von Wärme und Salzsäuregas absorbirt. Man erwärmt das Product im Chlorgase und destillirt.

Schwerer als Wasser. Riecht ziemlich angenehm, dem Anis ähnlich.

			Fremy.
18 C	108	54,87	54,89
18 H	18	9,14	9,05
2 Cl	70,8	35,99	35,27
$C^{18}H^{18}Cl^2$	196,8	100,00	99,21

Brennt mit grüner, rufsender Flamme.

Pelargonsäure.

$C^{18}H^{18}O^4 = C^{18}H^{18}, O^4$.

Redtenbacher. (1846) *Ann. Pharm.* 59, 52.
Pless. *Ann. Pharm.* 59, 54.
Gerhardt. *Compt. rend.* 26, 226; *N. J. Pharm.* 14, 148; *N. Ann. Ch. Phys.* 24, 107; *Ann. Pharm.* 67, 245.
Cahours. *Compt. rend.* 26, 262. — 31, 143. — *Quart. J. Chem. Soc.* 3, 240.
Chiozza. *Compt. rend.* 35, 797. — *N. Ann. Ch. Phys.* 39, 207; *Ann. Pharm.* 85, 225.

Das flüchtige Oel von *Pelargonium roseum* wurde 1827 von Recluz (*J. Pharm.* 13, 529; *Mag. Pharm.* 20, 140) dargestellt; Pless (1846) entdeckte in demselben die Pelargonsäure, die Redtenbacher gleichzeitig durch Oxydation der Oelsäure und Cahours und Gerhardt (1848) durch Oxydation des Rautenöls erhielten.

Nach Delffs ist die Oenanthsäure (VI, 562) = Pelargonsäure.

Vorkommen. Im flüchtigen Oel von *Pelargonium roseum*. Pless.

Bildung. 1. Bei der Destillation der Choloidinsäure und der Oelsäure mit Salpetersäure, neben vielen anderen flüchtigen Säuren. Redtenbacher. Vergl. Oelsäure. 2. Bei der Oxydation des Rautenöls mit Salpetersäure. Gerhardt, Cahours. 3. Bei der Fäulnifs der Hefe entsteht neben vielen anderen flüchtigen Säuren eine geringe Menge Pelargonsäure. Al. Müller. (*J. pr. Ch.* 70, 66); O. Hesse. (*J. pr. Ch.* 71, 472).

Darstellung. *Aus Rautenöl.* Man erhitzt 1 Th. Rautenöl gelinde mit 1 Th. käuflicher Salpetersäure und 2 Th. Wasser, wo anfangs heftige, auch nach Entfernung des Feuers 1/4 bis 1/2 Stunde fortdauernde Einwirkung stattfindet, kocht und cohobirt öfters, bis sich kaum noch rothe Dämpfe entwickeln. Man decanthirt die Oelschicht, wäscht mit Wasser und behandelt mit wässrigem Kali, wo sich etwas nicht saures Oel von sehr scharfem Geruch abscheidet, zersetzt die alkalische Lösung mit Schwefelsäure, nimmt die sich abscheidende ölige, mit Harz und färbender Materie verunreinigte Säure ab und rectificirt sie. Das Destillat wird mit Baryt gesättigt, mit kaltem Wasser vom überschüssigen Baryt befreit, in kochendem Weingeist gelöst, filtrirt und zum Krystallisiren erkältet, wo pelargonsaurer Baryt anschiefst (in der Mutterlauge bleibt bisweilen caprinsaurer Baryt), der mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, Pelargonsäure als obenaufschwimmendes Oel abscheidet. Gerhardt. So kann unter nicht näher bekannten Umständen auch Stickoxyd-Pelargonsäure erhalten werden. Chiozza.

Aus den Blüthen und dem Kraut von Pelargonium roseum. Man destillirt das Kraut mit Wasser, sättigt das Destillat mit Barytwasser, destillirt das neutrale Oel ab, verdunstet den Rückstand zur Trockne und kocht ihn mit Weingeist aus, der pelargonsauren Baryt aufnimmt. Pless.

Eigenschaften. Farbloses (schmieriges, Redtenbacher) Oel, das in der Kälte gesteht, dann bei 10° schmilzt. Riecht schwach nach Buttersäure. Kocht bei 260°, destillirt unzersetzt und ungefärbt im Kohlensäurestrome. Cahours.

Zersetzungen. 1. Wird mit der Zeit gelb. Cahours. 2. Wird 1 Th. Pelargonsäure mit 4 Th. *Kalikalk* innig gemischt in einer beschlagenen Glasretorte allmählig fast bis zum Rothglühen erhitzt, so ent-

weichen viel Gase, es geht bernsteingelbe, klare, dünne Flüssigkeit über und das Alkali bleibt zum Theil mit Kohlensäure verbunden zurück. Brom absorbirt den gröfsten Theil des Gases, aus Vine, Sixe (Propylen) und Bute bestehend, der nicht verdichtete Theil brennt mit sehr matter Flamme und ist ein Gemenge von Wasserstoff und Sumpfgas. Die Flüssigkeit beginnt beim Rectificiren bei 105 bis 106° zu sieden, bis 110 geht Caprylen (VI, 540) über, dann bis 135°, zuletzt bis 140° das Uebrige. CAHOURS. 3. Zerfällt bei der trocknen *Destillation* ihres Barytsalzes in kohlensauren Baryt und Pelargon. CAHOURS. 4. Wird durch *Fünffach-Chlorphosphor* heftig angegriffen, entwickelt Salzsäure und bildet Chlorphosphorsäure und Chlorpelargyl. CAHOURS.

Verbindungen. Pelargonsäure löst sich sehr schwer, REDTENBACHER, kaum in *Wasser*, die Lösung röthet Lackmus. GERHARDT.

Pelargonsaures Ammoniak. — Krystallisirt. CAHOURS. Pelargonsäure in Ammoniak vertheilt und erwärmt gibt eine durchsichtige Gallerte, der Kieselgallerte ähnlich. Diese löst sich bei Zusatz von mehr Wasser in der Wärme zur milchigen Flüssigkeit, wie Seifenlösung, welche in der Kälte zu einer kleisterartigen Gallerte gesteht. Löst sich sehr leicht in kaltem Weingeist. GERHARDT.

Pelargonsaures Kali und *Natron* sind leicht löslich und krystallisiren. CAHOURS.

Pelargonsaurer Kalk krystallisirt aus kochendem Weingeist in perlglänzenden Schuppen. Löst sich schwer in Wasser. CAHOURS.

Pelargonsaurer Baryt. — Darstellung VI, 723. Weifse perlglänzende Schuppen, GERHARDT, grofse dem Gallenfett ähnliche Blätter, REDTENBACHER. Hält kein Krystallwasser. Löst sich wenig in kaltem, mehr in heifsem Wasser, GERHARDT; löst sich schwieriger in Wasser als der ähnlich krystallisirende baldriansaure und önanthylsaure Baryt, aber leichter als der caprinsaure. Löst sich schwer in Weingeist. REDTENBACHER.

			REDTENBACHER. Bei 110°.
BaO	76,6	33,99	33,86
18 C	108	47,85	47,34
17 H	17	7,54	7,46
3 O	24	10,62	11,34
$C^{18}BaH^{17}O^4$	225,6	100,00	100,00

Hält bei 100° 33,79 Proc. Baryt, GERHARDT, 33,65 Proc., CHIOZZA.

Pelargonsaurer Strontian. — Perlglänzende Blättchen. Löst sich wenig in Wasser. GERHARDT.

Pelargonsaures Kupferoxyd. — Man fällt das weingeistige Ammoniaksalz durch wässriges salpetersaures Kupferoxyd. Der starke, grünblaue Niederschlag löst sich in kochendem Weingeist und gibt beim Abdampfen grüne Oeltropfen, die beim Erkalten erstarren, in kochendem Weingeist gelöst sich beim Erkalten als grünblaue Krystallkörner abscheiden. Hält bei 100° getrocknet 2 At. Krystallwasser.

			Gerhardt. Bei 100.
$C^{18}H^{17}O^{4}$	157	75,92	
Cu	31,8	15,38	15,45
2Aq	18	8,70	
$C^{18}CuH^{17}O^{4},+2Aq$	206,8	100,00	

Pelargonsaures Silberoxyd. — Man fällt die heifse wässrige Lösung des Barytsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd und wäscht den weifsen, sehr voluminösen Niederschlag mit kochendem Wasser.

			Redtenbacher. Bei 100°	Pless.	Gerhardt. Bei 160°
18 C	108	40,75	39,98	40,88	40,3
17 H	17	6,42	6,33	6,41	6,4
Ag	108,1	40,75	41,16	40,74	40,8
4 O	32	12,08	12,53	11,97	12,5
$C^{18}Ag,H^{17}O^{4}$	265,1	100,00	100,00	100,00	100,0

Pelargonsäure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*. Redtenbacher.

Stickoxyd-Pelargonsäure.

$$C^{18}N^{2}H^{18}O^{8} = C^{18}H^{18}O^{4},2NO^{2}.$$

Chiozza. *Compt. rend.* 35, 797; *Ann. Pharm.* 85, 225.

Bildung und Darstellung. Man kocht 1 Theil Rautenöl mit 1 Theil käuflicher (oder reiner) Salpetersäure und 1 Theil Wasser 3—4 Stunden, nimmt die auf der Säure schwimmende Oelschicht ab, wäscht mit Wasser und behandelt sie mit concentrirter Kalilauge, wo beträchtliche Temperaturerhöhung und syrupdicke, stark gefärbte Emulsion entsteht, in der krystallischer Niederschlag suspendirt ist, dessen Menge sich auf Zusatz von Wasser noch vergröfsert. Man filtrirt den Niederschlag von stickoxyd-pelargonsaurem Kali von der Pelargonsäure haltenden Lösung ab, wäscht ihn zur Entfernung neutralen Oels mit Aether und lässt aus Weingeist krystallisiren. Die Krystalle in kochendem Wasser gelöst, durch verdünnte Mineralsäure zersetzt, scheiden Stickoxyd-Pelargonsäure als Oel ab, das man mit kochendem Wasser wäscht und im Wasserbade trocknet.

Eigenschaften. Schwach gelbliches Oel. Schwerer als Wasser. Riecht schwach, verschieden von Pelargonsäure. Macht auf Leinen gelben Fleck, auf Papier beim Erwärmen verschwindenden Fettfleck.

			Chiozza.
18 C	108	49,5	49,5
2 N	28	12,8	13,3
18 H	18	8,2	8,4
8 O	64	29,5	28,8
$C^{18}N^{2}H^{18}O^{8}$	218	100,0	100,0

Entwickelt, im Röhrchen erhitzt, plötzlich reichlich Stickoxyd und brennbare Gase.

Verbindungen. Die *stickoxydpelargonsauren Salze* sind sämmtlich sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Stickoxydpelargonsaures Ammoniak. — Glänzende, längliche Blättchen. Mit der Säure getränktes Papier färbt sich beim Eintauchen in mit 1000 Th. Wasser verdünntes Ammoniak gelb und wird undurchsichtig.

Stickoxydpelargonsaures Kali. — Darstellung (VI, 725). Schön gelbe, stark glänzende, vierseitig rectanguläre Tafeln. Verpufft beim Erhitzen, wie Salpeter mit Kohle gemengt, lässt kohlensaures Kali. Löst sich sehr wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser und Weingeist.

Stickoxydpelargonsaures Natron. — Dem Kalisalz ähnlich. Scheidet sich fast völlig ab beim Erkälten der siedend gesättigten Lösung.

Stickoxydpelargonsaurer Baryt. — Durch doppelte Affinität erhalten, gelbes, sehr leichtes Pulver.

			CHIOZZA.
$C^{18}H^{17}O^4,2NO^2$	217	76,01	
Ba	68,5	23,99	23,3
$C^{18}H^{17}BaO^4,2NO^2$	285,5	100,00	

Stickoxydpelargonsaures Silberoxyd. — Gleicht dem Barytsalze. Entzündet sich beim Erhitzen, brennt mit grünlicher Flamme, lässt metallisches Silber.

			CHIOZZA.
$C^{18}H^{17}O^4,2NO^2$	217	66,75	
Ag	108,1	33,25	33,6
$C^{18}H^{17}AgO^4,2NO^2$	325,1	100,00	

Pelargonvinester.

$$C^{22}H^{22}O^4 = C^4H^5O,C^{18}H^{17}O^3.$$

CAHOURS. *Quart. J. Chem. Soc.* 3, 240.

Pélargonate d'éthyle.

Bildung und Darstellung. 1. Aus Chlorpelargyl und Weingeist (VI, 730). 2. Man leitet durch weingeistige Pelargonsäure Salzsäuregas, wo sich der Ester als gelbes Oel erhebt, wäscht dieses nacheinander mit wässrigem kohlensauren Natron und mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium und rectificirt es.

Farbloses Oel von 0,86 spec. Gew. Siedet bei 216—218°. Zersetzt sich beim Kochen mit Kali in Weingeist und pelargonsaures Kali.

Pelargonsäure-Anhydrid.

$$C^{36}H^{34}O^6 = C^{18}H^{17}O^3,C^{18}H^{17}O^3.$$

CHIOZZA. *N. Ann. Chim. Phys.* 39, 207; *Ann. Pharm.* 85, 231.

Acide pélargonique anhydre. Pélargonate pélargonique.

Wird wie das Caprylsäure-Anhydrid aus pelargonsaurem Baryt mit Chlorphosphorsäure erhalten.

Farbloses Oel, leichter als Wasser, das bei 0° zur feinnadeligen Masse erstarrt, die bei 5° schmilzt. Riecht in der Kälte schwach ranzig, den heifsen Wasserdämpfen beigemengt weinartig, gewürzhaft.

			Chiozza.
36 C	216	72,48	72,4
34 H	34	11,41	11,4
6 O	48	16,11	16,2
$C^{36}H^{34}O^6$	298	100,00	

Verbreitet, auf Glas *erhitzt*, stechende Dämpfe und Geruch nach verbranntem Fett. Wird durch *Wasser* sehr langsam, durch wässrige *Alkalien* schwieriger als Caprylsäureanhydrid in Pelargonsäure umgewandelt.

Benzoe-Pelargonsäure-Anhydrid.

$C^{32}H^{22}O^6 = C^{14}H^5O^3,C^{18}H^{17}O^3$.

Chiozza. *N. Ann. Chim. Phys.* 39, 209; *Ann. Pharm.* 85, 231.

Pélargonate de benzoïle.

Man lässt Chlorbenzoyl auf pelargonsauren Baryt einwirken, wäscht das Product mit Wasser, löst es in Aether und schüttelt die vom Unlöslichen decanthirte Lösung mit wässrigem kohlensauren Kali.

Farbloses Oel, dem Pelargonsäure-Anhydrid gleichend, das auf einige Grade unter 0° erkältet zur butterartigen Masse erstarrt, beim Erwärmen sich sogleich wieder verflüssigt. Schwerer als Wasser.

			Chiozza.
32 C	192	73,28	72,9
22 H	22	8,40	8,5
6 O	48	18,32	18,6
$C^{14}H^5O^3,C^{18}H^{17}O^3$	262	100,00	100,0

Stöfst beim *Erhitzen* schwache Dämpfe aus, zerfällt in Benzoesäure-Anhydrid und Pelargonsäure-Anhydrid, denen sich Zersetzungsproducte des Pelargonsäure-Anhydrids beimengen. Erfüllt sich in einzelnen Tropfen der feuchten *Luft* ausgesetzt bis zum nächsten Tage mit Nadeln von Benzoesäure.

Wird durch *Alkalien* leicht in benzoesaures und pelargonsaures Alkali zerlegt.

Pelargon.

$C^{34}H^{34}O^2 = C^{18}H^{18}O^2,C^{16}H^{16}$.

Cahours. *Quart. J. Chem. Soc.* 3, 240.

Pelargonsaurer Baryt gibt bei der trocknen Destillation kohlensauren Baryt und ein braunes, beim Erkalten erstarrendes Oel. Dieses zwischen Papier gepresst lässt festen Rückstand, der aus Aether in grofsen, perlglänzenden Blättern krystallisirt.

Wird durch Salpetersäure heftig angegriffen und in eine stickstoffhaltige Säure verwandelt.

Sauerstoffkern $C^{18}H^{16}O^2$.

Lepargylsäure.

$C^{18}H^{16}O^8 = C^{18}H^{16}O^2,O^6$.

G. B. Buckton. (1857.) *Chem. Soc.* 10, 166; *J. pr. Ch.* 73, 36; *Lieb. Kopp Jahrb.* 1857, 303.

C. Wirz. *Ann. Pharm.* 104, 265.

Anchoïnsäure, Buckton, von ἄγχω, ich ersticke. *Lepargylsäure*, aus Pelargonsäure durch Umsetzen der Buchstaben abgeleitet.

Bildung und Darstellung. 1. *Aus chinesischem Wachs.* — Erhitzt man chinesisches Wachs mit 4 bis 5 Maafs Salpetersäure von 1,39 spec. Gewicht mehrere Stunden unter Zurückgiefsen des Uebergegangenen, so wird grüngefärbtes Destillat erhalten, welches Caprylsäure, Oenanthylsäure und Buttersäure enthält, und ein Rückstand, aus dem sich nach dem Verdünnen mit Wasser butterartige Masse abscheidet. Man filtrirt diese ab, verdunstet das saure Filtrat zum Krystallisiren und reinigt die angeschossenen Krusten durch Auspressen, Schmelzen, Waschen mit etwas Aether und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, wo Lepargylsäure anschiefst, während in der Mutterlauge Korksäure und Pimelinsäure bleiben. BUCKTON. Auch Cerotinsäure liefert mit Salpetersäure Lepargylsäure, aber schwieriger als das chinesische Wachs. BUCKTON.

2. *Aus Cocosöl.* — Vergl. IV, 565, 7. Man krystallisirt das nach IV, 565, 7 erhaltene Gemenge von Korksäure und Lepargylsäure so oft um, bis die zuerst angeschossenen Krystalle reine Lepargylsäure sind, also durch fractionirte Fällung ihres Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd Silbersalz von der Zusammensetzung des lepargylsauren Silberoxyds liefern. WIRZ.

Eigenschaften. Schneeweifse, vereinigte Warzen. BUCKTON. Runde, der Korksäure ähnliche Körner von gröfserer Härte als diese. WIRZ. Schmilzt bei 114 bis 116°, BUCKTON; bei 115° zum Theil, bei 124° völlig und erstarrt beim Erkalten zur kleinstrahligen, perlglänzenden Masse. WIRZ. Sublimirt bei stärkerem Erhitzen unter theilweiser Zersetzung und Bildung weifser, geruchloser Dämpfe, die eingeathmet erstickend wirken. BUCKTON. Verflüchtigt sich zum Theil beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösung. WIRZ. Schmeckt schwach sauer. BUCKTON. Reagirt stark sauer. WIRZ.

			BUCKTON.	WIRZ. Bei 100°
18 C	108	57,44	57,02	56,6
16 H	16	8,51	8,68	8,6
8 O	64	34,05	34,30	34,8
$C^{18}H^{16}O^8$	188	100,00	100,00	100,0

Verbindungen. — *Mit Wasser.* Löst sich in 217,4 Th. Wasser von 18°. WIRZ. Löst sich leicht in heifsem Wasser. Die Lösung wird beim Erkalten weifs und halbflüssig. BUCKTON.

Mit Basen. — Die Lepargylsäure ist zweibasisch. Sie bildet *halbsaure* (neutrale) und *einfachsaure* (saure) Salze.

Lepargylsaures Ammoniak. — Amorphe Masse, die beim gelinden Erhitzen Ammoniak verliert und sich leicht in Wasser und Weingeist löst. BUCKTON.

Lepargylsaures Kali. — a. *Halb.* — Verwirrte krystallische Massen, die sich sehr leicht in Wasser lösen. BUCKTON.

b. *Einfach.* — Mikroskopische Krystallkörner, die sich bei 140° nicht verändern. Ist $C^{18}H^{15}KO^8$. Löst sich in 3 Th. kaltem Wasser, viel leichter in heifsem. Löst sich in Holzgeist. BUCKTON.

Lepargylsaures Natron. — Krystallisirt leichter als das Kalisalz. BUCKTON.

Lepargylsaurer Baryt. — *Halb.* — Wird durch Neutralisiren der Säure mit Barytwasser, BUCKTON, oder durch Fällen eines Gemenges von lepargylsaurem Ammoniak und Chlorbaryum mit Weingeist, WIRZ, im letztern Falle als Gallerte erhalten. Oder man neutralisirt Lepargylsäure mit feuchtem kohlensauren Baryt und verdunstet die Lösung. WIRZ.

Durchsichtige, bei 100° matte Haut. BUCKTON. Nach dem Trocknen über Vitriolöl weifse, undurchsichtige, porcellanartige Masse. WIRZ. Löst sich sehr leicht in Wasser, nicht in Weingeist und Aether. BUCKTON.

			WIRZ.
26 C	156	63,9	63,7
24 H	24	9,8	9,9
8 O	64	26,3	26,4
$2C^4H^5O,C^{18}H^{14}O^6$	244	100,0	100,0

Sauerstoffkern $C^{18}H^{14}O^4$.

Crotonol.

$C^{18}H^{14}O^4$.

TH. SCHLIPPE. *Ann. Pharm.* 105, 1; *Chem. Centr.* 1858, 279; *J. pr. Chem.* 73, 279.

Vorkommen. In dem durch Auspressen der Samen von *Croton Tiglium* erhaltenen Oel.

Darstellung. Man schüttelt Crotonöl mit so viel weingeistigem Natron, dass eine Milch entsteht, erwärmt einige Stunden gelinde und fügt Wasser oder Kochsalzlösung hinzu, wo sich eine obenaufschwimmende Oelschicht bildet, die man durch wiederholtes Filtriren durch nasse Filter völlig entfernt. Das Filtrat mit Wasser und Salzsäure versetzt, scheidet ein anderes Oel aus, das in kaltem Weingeist gelöst, mit Bleioxydhydrat bis zum Verschwinden der sauren Reaction digerirt (wodurch flockiger, später schmierig zusammenklebender Niederschlag entsteht), dann mit etwas Natron und viel Wasser versetzt wird. Es entsteht milchige Flüssigkeit, die sich durch Absetzen von Oel klärt, das man zuerst für sich, dann in Aether gelöst mit Wasser wäscht. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten im Vacuum Crotonol, 4 Proc. des Crotonöls betragend.

Eigenschaften. Farblose oder schwach weingelbe, zähe, terpenthinartige Masse. Riecht schwach, eigenthümlich. Ist der hautentzündende, nicht der purgirende Stoff der Crotonsamen. Nicht destillirbar.

			SCHLIPPE. Mittel.
18 C	108	70,13	69,84
14 H	14	9,09	9,35
4 O	32	20,77	20,81
$C^{18}H^{14}O^4$	154	100,00	100,00

			Wirz.
$C^{18}H^{14}O^8$	186	57,6	
2 Ba	137	42,4	42,24
$C^{18}Ba^2H^{14}O^8$	323	100,0	

Einfachsaurer lepargylsaurer Baryt lässt sich nicht erhalten. Buckton.

Lepargylsaures Ammoniak fällt den *salzsauren Kalk* gallertartig, *essigsaures Bleioxyd* weiss, *schwefelsaures Eisenoxydul* weifslich, *salzsaures Eisenoxyd* hellziegelroth und *schwefelsaures Kupferoxyd* blaugrün. Wirz. Es fällt auch die Salze des *Zinkoxyds*, *Quecksilberoxyduls* und *Quecksilberoxyds*. Buckton.

Lepargylsaures Silberoxyd. — *Halb*. — Durch doppelte Zersetzung aus dem Ammoniaksalze erhalten, weifses, in feuchtem Zustande leicht veränderliches Pulver, Wirz, weifse Flocken, die sich bei 120° nicht verändern und in Wasser wenig löslich sind, Buckton.

			Wirz. Bei 100°
18 C	108	26,8	26,35
14 H	14	3,4	3,45
2 Ag	216	53,7	53,75
8 O	64	16,1	16,45
$C^{18}H^{14}Ag^2O^8$	402	100,0	100,00

Lepargylsäurevinester.

$$C^{26}H^{24}O^8 = 2C^4H^5O, C^{18}H^{14}O^6.$$

Buckton. *Chem. Soc.* 10, 166; *J. pr. Ch.* 73, 38.
Wirz. *Ann. Pharm.* 104, 268.

Wird durch Einleiten von Hydrochlor in weingeistige Lepargylsäure erhalten. Buckton, Wirz.

Gelbliches, Wirz, dickflüssiges Oel, Buckton. Leichter als Wasser. Riecht angenehm, Buckton, schwach nach Reinetten-Aepfeln. Wirz. Siedet über 325°. Buckton. Wird bei 260° braun, ohne zu destilliren. Wirz. Löst sich nicht in Wasser. Buckton.

Zersetzungen. 1. Wird beim Erhitzen im Vacuum (bei 50 Millim. Luftdruck) schwarz, ohne zu destilliren. Beim Erhitzen des Crotonols im Kohlensäurestrom auf 130 bis 150° geht nur wenig Wasser über, das Rückbleibende ist weniger scharf als Crotonol. 2. Wird beim Erhitzen unter Auftreten milder Dämpfe zersetzt. 3. Liefert beim Destilliren mit reinem oder schwefelsäurehaltigem Wasser anfangs farblos, dann bald schwarz übergehendes Oel = Moderöl, das auf dem Destillate schwimmt, für sich auch im luftverdünnten Raum bei 200° nicht destillirbar ist und stark widerig, moderartig riecht; und läfst schwarzes Harz, das mit Weingeist trübe, durch Bleiessig fällbare Lösung gibt. 4. Bildet in absolutem Weingeist gelöst und erkältet beim Einleiten von *Ammoniak* keine Krystalle. 5. Vereinigt sich nicht mit concentrirtem *zweifach-schwefligsauren Natron*. 6. Entwickelt mit schmelzendem *Natrium* heftig Gase, wird noch zäher, harzig, so dass die Einwirkung des Natriums bald nachläfst. 7. Wird beim Kochen mit *Kali-* oder *Natronlauge* in braunes, nicht mehr hautröthendes Harz verwandelt.

Weingeistiges Crotonol fällt die Metallsalze nicht.

Chlorkern $C^{18}ClH^{17}$.

Chlorpelargyl.

$C^{18}ClH^{17}O^2 = C^{18}ClH^{17},O^2$.

Cahours. *Quart. J. Chem. Soc.* 3, 240. — *Compt. rend.* 39, 257.

Chlorure de pélargyle.

Bildung. VI, 723. Man trennt das bei Einwirkung des 5fach-Chlorphosphors auf Pelargonsäure übergehende Gemenge von Chlorphosphorsäure und Chlorpelargyl durch wiederholtes Destilliren und Beseitigen des zuerst Uebergehenden, bis der Siedepunct constant ist.

Farblose Flüssigkeit, die bei 220° siedet. Schwerer als Wasser. Riecht stark. Gibt an der Luft starke Nebel. Erhitzt sich mit Weingeist Pelargonvinester erzeugend. Wird durch Phänylhydrat unter Entwicklung von Hydrochlor in eine flüchtige Flüssigkeit verwandelt, die durch kochendes Kali in Phänylhydrat und Pelargonsäure zerfällt. ($C^{12}H^6O^2 + C^{18}ClH^{17}O^2 = HCl + C^{30}H^{22}O^4$).

Stickstoffkern $C^{18}N^2H^{16}$.

Acetonin.

$C^{18}N^2H^{18} = C^{18}N^2H^{16},H^2$.

Städeler. *Gött. Nachrichten* 1853, 121; *Pharm. Centralbl.* 1853, 433; *N. Ann. Ch. Phys.* 42, 226.

Bildung. 1. Die Auflösung von Ammoniak in Aceton hinterläſst beim freiwilligen Verdunsten farblosen Syrup, der beim Aufbewahren in Acetonin übergeht. 2. Entsteht beim Erhitzen von mit Ammoniak gesättigtem Aceton auf 100° im zugeschmolzenen Glasrohr.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit. Riecht eigenthümlich, urinös. Schmeckt brennend. Reagirt alkalisch.

Löst sich leicht in Wasser. Die wässrige Lösung wird in der Wärme vorübergehend milchig. Kali scheidet daraus Acetonin in Oeltropfen.

Chlorplatin-salzsaures Acetonin. $C^{18}H^{18}N^2,HCl,PtCl^2$. Glänzende pomeranzengelbe, vierseitige Säulen mit schiefer Endfläche. Löst sich in Wasser und in kochendem, salzsäurehaltigen Weingeist. Löst sich nicht in Aether.

Oxalsaures Acetonin. $C^{18}H^{18}N^2,C^2O^3,C^2HO^4,+2Aq$. Krystallisirt aus heiſs gesättigter weingeistiger Lösung in feinen, farblosen Säulen, die bei 100° 2 Atom Wasser verlieren, in höherer Temperatur zersetzt werden, sich leicht in Wasser, nicht in Aether lösen.

Acetonin löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Limpricht konnte bei zahlreichen Versuchen nach VI, 730, 1 kein Acetonin erhalten, sondern erhielt bei freiwilligem Verdunsten des mit Ammoniak gesättigten und im Wasserbade erhitzten Acetons Krystalle von 6fach gewässertem Paracton ($C^6H^6O^2 + 6Aq$). *Gött. Nachrichten* 1858, 245.

Thiacetonin.

$C^{18}H^{19}NS^4$.

STÄDELER.

Bildet sich beim Einwirken von Hydrothion und Ammoniak auf Aceton, und vielleicht beim Kochen von weingeistigem Hydrothion-Carbothiacetonin.

Glänzende gelbe Rhomboeder. Reagirt alkalisch.

Löst sich schwierig in Wasser, leicht in verdünnten Säuren.

Löst sich in Holzgeist, Aether und Aceton.

Carbothiacetonin.

$C^{20}H^{18}N^2S^4$.

STÄDELER. *Gött. Nachrichten* 1853, 121; *N. Ann. Ch. Phys.* 42, 229.

Ein Gemenge von Ammoniak, Schwefelkohlenstoff und Aceton setzt nach und nach gelbliche Krystalle ab, welche Hydrothion-Carbothiacetonin sind und beim Kochen ihrer weingeistigen Lösung in Thiacetonin überzugehen scheinen.

Bildet mit zweifach-Chlorplatin die Verbindung $C^{20}H^{18}N^2S^4,PtS^2PtCl$?

Stammkern $C^{18}H^{20}$, *Sauerstoffschwefligkern* $C^{18}2(SO^2)H^{16}O^2$.

Campherschwefelsäure.

$C^{18}H^{16}S^2O^{12}=C^{18}2(SO^2)H^{16}O^2,O^6$?

PH. WALTER. (1840) *Ann. Ch. Ph.* 74, 38; *J. pr. Chem.* 21, 241; *Ann. Pharm.* 36, 59. — *N. Ann. Ch. Phys.* 9, 177.

Acide sulfocamphorique.

Bildung. Entsteht bei der Einwirkung der wasserfreien, rauchenden oder gewöhnlichen Schwefelsäure auf Camphersäure.

Darstellung. Man trägt in eine zur Hälfte mit Vitriolöl gefüllte Platinschale unter beständigem Umrühren fein gepulverte Camphersäure in kleinen Antheilen, so dafs Vitriolöl in grofsem Ueberschuss bleibt, wo sich die Camphersäure völlig zur wasserhellen Flüssigkeit löst. Bei Anwendung von rauchender oder wasserfreier Schwefelsäure entwickelt sich schweflige Säure, die Flüssigkeit färbt sich gelb oder braun, später dunkler. Man erhitzt die Lösung behutsam, wo bei 45 bis 50°, reichlicher bei 60° sich Blasen von Kohlenoxydgas entwickeln, so dafs die Schale öfters vom Wasserbade zu nehmen ist, um Uebersteigen zu verhüten, rührt um und fährt mit Erhitzen fort, so lange noch Kohlenoxydgas entwickelt wird, verdünnt die nun braune Flüssigkeit mit viel Wasser, läfst sie einige Tage stehen, wobei sich unzersetzte Camphersäure absetzt, nebst einer grünen Materie, welche das wässrige Gemisch grün färbt. Man filtrirt, verdunstet im Vacuum über öfter erneuertem Vitriolöl zur Krystallisation, läfst die Krystalle auf einem Trichter abtropfen, prefst sie wiederholt zwischen Fliesspapier, zerreibt und prefst sie wieder, um anhängende Schwefelsäure möglichst zu entfernen, löst sie in Weingeist, läfst die Lösung freiwillig verdunsten, sammelt die erhaltenen Krystalle, prefst und krystallisirt sie wieder aus Weingeist, bis sie fast farblos sind, dann nochmals aus Wasser um und läfst sie an der Luft auf Filtrirpapier

trocknen. Früher zersetzte Walter das Gemisch von Campherschwefelsäure und Vitriolöl mit kohlensaurem Baryt oder Bleioxyd, dann das Barytsalz mit Schwefelsäure, oder das Bleisalz mit Hydrothion, aber so erhielt er die Säure niemals trocken und von constanter Zusammensetzung, sondern durch Schwefelsäure verunreinigt, weil das Bleisalz von einem schwefelsäurehaltenden Zersetzungsproduct begleitet ist. Diese Schwefelsäure leitete Walter früher mit Unrecht von einer Zersetzung der Campherschwefelsäure beim Abdampfen ihrer wässrigen Lösung ab.

Eigenschaften. Die gewässerte Campherschwefelsäure bildet farblose, sechsseitige Säulen. Sie schmeckt sehr sauer, macht die Zähne stumpf. Im Vacuum verlieren die Krystalle 4 At. Wasser = 12,5 Proc. (Rechnung 12,49 Proc.) und dabei ihr krystallisches Gefüge, in wasserfreie Campherschwefelsäure übergehend, die auch beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Wasserbade zurückbleibt.

			Walter. Im Vacuum getr.
18 C	108	42,82	43,01
16 H	16	6,34	6,42
12 O	96	38,09	37,79
2 S	32	12,75	12,78
$C^{18}H^{16}S^2O^{12}$	252	100,00	100,00

			Walter. Krystallisirt.
18 C	108	37,47	37,82
20 H	20	6,94	7,02
16 O	128	44,43	43,95
2 S	32	11,16	11,21
$C^{18}H^{16}S^2O^{12}+4Aq$	288	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Verliert auf Platinblech erhitzt Krystallwasser, schmilzt (auf Quecksilber bei 160° bis 165°) unter Zersetzung, färbt sich roth, schwärzt sich dann, entwickelt starke weifse Nebel und verschwindet völlig. 2. Die wässrige Lösung läfst sich im Wasserbade ohne alle Zersetzung eindampfen. 3. Löst sich wenig in kaltem *Vitriolöl*, mehr in warmem, aber bei stärkerem Erhitzen färbt sich die Lösung roth, dann schwarz, und zwar gegen den Siedepunkt der Lösung schon sehr intensiv, unter Zerstörung der Campherschwefelsäure und Entwicklung von schwefliger Säure. Gibt mit *wasserfreier Schwefelsäure* blutrothe Lösung unter theilweiser Zersetzung. 4. Wird beim Zusammenreiben mit *Iod* nicht verändert. 5. Entwickelt mit *Brom* Hydrobromgas und gibt eine Verbindung, die schwerer als Wasser ist. 6. Wird *Chlor* durch wässrige Campherschwefelsäure geleitet, so scheidet sich zähes, zu Boden sinkendes Oel ab, das beim Erhitzen mit grüner Flamme verbrennt.

Verbindungen. Campherschwefelsäure löst sich sehr leicht in Wasser, einzelne Krystallblättchen fast augenblicklich, indem sie sich rasch hin und her bewegen, die wasserfreie Säure noch schneller unter rascherer Bewegung.

Löst sich in *Salzsäure*, *Salpetersäure* und kaltem *Vitriolöl* unzersetzt.

Löst sich nicht in Schwefelkohlenstoff.

Die Campherschwefelsäure ist zweibasisch. Sie bildet mit Basen lauter lösliche Salze. Nur *halbsaure (neutrale)* Salze$=C^{18}H^{14}M^2S^2O^{12}$ sind bekannt.

Campherschwefelsaures Ammoniak. — Man übersättigt concentrirte wässrige Campherschwefelsäure mit Ammoniak und läfst das Gemisch an der Luft freiwillig verdunsten (im Vacuum entweicht fast alles Ammoniak). Hat etwas veränderliche Zusammensetzung wegen leichten Entweichens von Ammoniak.

Sternförmig vereinigte Nadeln von scharfem, stechenden Geschmack. Röthet Lackmus. Löst sich sehr leicht in Wasser, etwas in Weingeist.

			Walter.
18 C	108	35,52	35,5
2 N	28	9,21	9,4
24 H	24	7,89	7,7
2 S	32	10,52	10,5
14 O	112	36,86	36,9
$C^{18}H^{14}2(NH^4)S^2O^{12}+2Aq$	304	100,00	100,0

Campherschwefelsaures Kali. — (Neutralisirt man wässrige Campherschwefelsäure mit Kali und läfst verdunsten, so krystallisirt im oberen Theil des Gefäfses ein Lackmus röthendes, blumenkohlartiges Salz und unten in Nadeln ein Curcuma bräunendes Salz). Man neutralisirt in absolutem Weingeist gelöste Campherschwefelsäure mit weingeistigem Kali, wo sich, wenn die Neutralisation bald erreicht ist, Salz in feinen Nadeln abscheidet, so dass die Flüssigkeit gesteht. Man sammelt auf dem Filter, wäscht mit Weingeist, prefst aus und trocknet zuerst an der Luft, dann im Vacuum.

Sehr feine, farblose Nadeln. Schmeckt stechend, kühlend, dem Bittersalz ähnlich. Neutral gegen Pflanzenfarben. Löst sich rasch in Wasser mit ähnlicher Bewegung wie die Campherschwefelsäure. Löst sich wenig in Weingeist, noch weniger in wasserfreiem, sehr wenig in Aether.

			Walter.
2 KO	94,4	28,74	28,65
18 C	108	32,88	32,65
14 H	14	4,26	4,35
10 O	80	24,36	24,48
2 S	32	9,76	9,87
$C^{18}H^{14}K^2S^2O^{12}$	328,4	100,00	100,00

Campherschwefelsaurer Baryt. — Man sättigt die wässrige Säure mit kohlensaurem Baryt, was durch Erwärmen beschleunigt wird. Die filtrirte Lösung läfst beim Verdunsten farblose oder schwach gelb gefärbte gummiartige, leicht abspringende, nicht krystallische Masse. (Sättigt man das mit Wasser verdünnte Gemisch von Schwefelsäure und Campherschwefelsäure mit kohlensaurem Baryt, so erhält man gelblichgefärbtes unreines Salz, dem noch andere Zersetzungsproducte beigemengt sind.)

Schmeckt unangenehm, sehr salzig und zugleich süfs. Röthet schwach Lackmus. Entflammt sich auf Platinblech erhitzt und läfst

grünweifse Masse, ein Gemenge von Schwefelbarium und schwefelsaurem Baryt.

			Walter.
2 BaO	153	39,53	39,50
18 C	108	27,88	28,40
14 H	14	3,61	3,63
10 O	80	20,68	20,18
2 S	32	8,30	8,29
$C^{18}H^{14}Ba^2S^2O^{12}$	387	100,00	100,00

Campherschwefelsaurer Kalk. — Man sättigt wässrige Campherschwefelsäure mit Kalkwasser und verdunstet die Lösung im Vacuum über Vitriolöl, wo nicht krystallischer Rückstand bleibt.

Löst sich in Wasser, weniger in Weingeist.

			Walter.
2 CaO	56	19,31	19,2
18 C	108	37,24	34,6
14 H	14	4,82	5,0
10 O	80	27,59	30,3
2 S	32	11,04	10,9
$C^{18}H^{14}Ca^2S^2O^{12}$	290	100,00	100,0

Campherschwefelsaures Bleioxyd. — Wird wie das Barytsalz dargestellt. Die Lösung im Wasserbade, im Vacuum oder freiwillig verdunstet läfst amorphe Masse, die beim Zerreiben weifses Pulver gibt. Schmeckt süfs, wie andere Bleisalze. Röthet Lackmus. Entflammt sich auf Platinblech erhitzt und läfst Bleioxyd. Löst sich in Wasser, nicht in Weingeist.

			Walter. Im Vac. oder bei 120—130° getr.
2 PbO	223,6	48,64	48,84
18 C	108	23,62	23,63
14 H	14	3,07	3,08
10 O	80	17,64	17,37
2 S	32	7,03	7,08
$C^{18}H^{14}Pb^2S^2O^{12}$	457,6	100,00	100,00

Campherschwefelsaures Kupferoxyd. — Man sättigt wässrige Campherschwefelsäure mit Kupferoxyd oder kohlensaurem Kupferoxyd. Die grüne Lösung läfst bei freiwilligem Verdunsten warzenförmige Krystalle, die $C^{18}H^{14}Cu^2S^2O^{12}+2Aq$ zu sein scheinen; doch ist das Salz schwierig rein zu erhalten und hält meistens ein saures Salz beigemischt, das sich durch wiederholtes Waschen mit Weingeist entziehen läfst.

Campherschwefelsaurer Baryt und Kupferoxyd. — Fügt man zum kalten wässrigen campherschwefelsauren Baryt schwefelsaures Kupferoxyd in kleinen Portionen, bis kein schwefelsaurer Baryt mehr niederfällt, und dampft das grüne Filtrat im Wasserbade ab, so fällt fortwährend schwefelsaurer Baryt nieder, zuletzt bleibt eine barytfreie Lösung, die beim Verdunsten krystallisirt. Im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur läfst sich das grüne Filtrat ohne Zersetzung abdampfen. Also entsteht zuerst in der Kälte ein Doppelsalz, das in der Wärme schwefelsauren Baryt absetzt. Da sich die Schwefel-

säure nur auf Kosten des Sauerstoffs der organischen Verbindung (oder des Kupferoxydes) bilden kann, so mufs das krystallisirte Salz eine modificirte Campherschwefelsäure enthalten.

Campherschwefelsaures Silberoxyd. — Man sättigt wässrige Campherschwefelsäure mit Silberoxyd. Die filtrirte Lösung setzt beim Verdunsten im Wasserbade oder im Vacuum Krystallrinden ab, doch färbt sie sich häufig gelb und gibt dann schwachgelbes Salz.

Bald farblose, bald gelbe Krystallrinden, von sehr unangenehmem und stark metallischem Geschmack. Röthet Lackmus. Löst sich weniger in Wasser als die oben angeführten campherschwefelsauren Salze. Löst sich wenig in kaltem Weingeist, mehr in heifsem.

			Walter.
2 Ag	216,2	46,37	46,38
18 C	108	23,18	23,02
14 H	14	3,00	2,99
12 O	96	20,59	20,72
2 S	32	6.86	6,89
$C^{18}H^{14}Ag^2S^2O^{12}$	466,2	100,00	100,00

Campherschwefelsäure löst sich sehr leicht in gewöhnlichem und in absolutem *Weingeist.*

Sie löst sich in *Aether.*

Sie löst sich nicht in kaltem *Terpenthinöl* und sehr wenig in heifsem.

H. C. FÖRSTER
vormals Schinner
bgl. Buchbinder
Galanterie u. Etuisarbeiter
Landschafts-Gasse No. 2
in München.

BSB Bayerische StaatsBibliothek
MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Gmelin, Leopold

Handbuch der organischen Chemie

Bd.: 3

Heidelberg 1859

Chem. 118 d-6
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10138527-2